



European Patent  
Office

**SUPPLEMENTARY  
EUROPEAN SEARCH REPORT**

Application Number  
EP 99 93 3200

Copy

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
(1) X, P ✓	GB 2 325 473 A (UNIVERSITY OF HOUSTON) 25 November 1998 (1998-11-25) * claims 1,5,8 *	1	G03F1/08 H01L21/027 G03F1/14
(2) A ✓	EP 0 605 814 A (IBM) 13 July 1994 (1994-07-13) * claims 1,17 *	1	
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7)
			G03F
The supplementary search report has been based on the last set of claims valid and available at the start of the search.			
Place of search <b>THE HAGUE</b>		Date of completion of the search <b>9 July 2001</b>	Examiner <b>Vanhecke, H</b>
<b>CATEGORY OF CITED DOCUMENTS</b>			
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document	

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C04)

RECEIVED  
AUG 20 2001  
TC 1700

**ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT  
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.**

EP 99 93 3200 ✓

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

09-07-2001

*Copy*

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2325473 A	25-11-1998	US 6063246 A	16-05-2000
		JP 11040496 A	12-02-1999
EP 605814 A	13-07-1994	US 5470661 A	28-11-1995
		DE 69304503 D	10-10-1996
		JP 2553310 B	13-11-1996
		JP 7242493 A	19-09-1995
		US 5569501 A	29-10-1996

# PCT

## REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

International Application No.

International Filing Date

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference  
(if desired) (12 characters maximum) HOY24PCT536

<b>Box No. I TITLE OF INVENTION</b> PHOTMASK BLANK, PHOTOMASK, METHODS OF MANUFACTURING THE SAME AND METHOD OF FORMING MICROPATTERN	
<b>Box No. II APPLICANT</b>	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.) HOYA CORPORATION 7-5, Nakaochiai, 2-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 161-0032, JAPAN	<input type="checkbox"/> This person is also inventor. <hr/> Telephone No. 03-3952-1151 <hr/> Facsimile No. <hr/> Teleprinter No.
State (that is, country) of nationality: JAPAN	State (that is, country) of residence: JAPAN
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input checked="" type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box	
<b>Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)</b>	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.) Masaru MITSUI c/o HOYA CORPORATION 7-5, Nakaochiai, 2-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 161-0032, JAPAN	This person is: <input type="checkbox"/> applicant only <input checked="" type="checkbox"/> applicant and inventor <input type="checkbox"/> inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)
State (that is, country) of nationality: JAPAN	State (that is, country) of residence: JAPAN
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input checked="" type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box	
<input checked="" type="checkbox"/> Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.	
<b>Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE</b>	
The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as: <input checked="" type="checkbox"/> agent <input type="checkbox"/> common representative	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.) Setuo ANIYA Tohru YUI Hitoshi KIYONO 5F Ikebukuro Eastern Bldg., 7-5 Higashiikebukuro 1-chome, Toshima-ku, Tokyo 170-0013, JAPAN	Telephone No. 03-3981-4131 <hr/> Facsimile No. 03-3981-9177 <hr/> Teleprinter No.
<input type="checkbox"/> Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.	

Continuation of Box No. III		FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)	
<i>If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.</i>			
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> Haruhiko YAMAGATA c/o HOYA CORPORATION 7-5, Nakaochiai, 2-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 161-0032, JAPAN		This person is: <input type="checkbox"/> applicant only <input checked="" type="checkbox"/> applicant and inventor <input type="checkbox"/> inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i>	
State <i>(that is, country)</i> of nationality: JAPAN		State <i>(that is, country)</i> of residence: JAPAN	
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input checked="" type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box			
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> Masao USHIDA c/o HOYA CORPORATION 7-5, Nakaochiai, 2-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 161-0032, JAPAN		This person is: <input type="checkbox"/> applicant only <input checked="" type="checkbox"/> applicant and inventor <input type="checkbox"/> inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i>	
State <i>(that is, country)</i> of nationality: JAPAN		State <i>(that is, country)</i> of residence: JAPAN	
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input checked="" type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box			
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i>		This person is: <input type="checkbox"/> applicant only <input type="checkbox"/> applicant and inventor <input type="checkbox"/> inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i>	
State <i>(that is, country)</i> of nationality:		State <i>(that is, country)</i> of residence:	
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box			
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i>		This person is: <input type="checkbox"/> applicant only <input type="checkbox"/> applicant and inventor <input type="checkbox"/> inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i>	
State <i>(that is, country)</i> of nationality:		State <i>(that is, country)</i> of residence:	
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box			
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i>		This person is: <input type="checkbox"/> applicant only <input type="checkbox"/> applicant and inventor <input type="checkbox"/> inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i>	
State <i>(that is, country)</i> of nationality:		State <i>(that is, country)</i> of residence:	
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box			
<input type="checkbox"/> Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.			

**Box No. V DESIGNATION OF STATES**

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a) (mark the applicable check-boxes; at least one must be marked):

**Regional Patent**

- ☐ **AP ARIPO Patent:** GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swaziland, TZ United Republic of Tanzania, UG Uganda, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- ☐ **EA Eurasian Patent:** AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- ☒ **EP European Patent:** AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
- ☐ **OA OAPI Patent:** BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line).....

**National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):**

- |  |  |
|--|--|
| <input type="checkbox"/> AE United Arab Emirates.....                  | <input type="checkbox"/> LR Liberia.....                                   |
| <input type="checkbox"/> AL Albania.....                               | <input type="checkbox"/> LS Lesotho.....                                   |
| <input type="checkbox"/> AM Armenia.....                               | <input type="checkbox"/> LT Lithuania.....                                 |
| <input type="checkbox"/> AT Austria.....                               | <input type="checkbox"/> LU Luxembourg.....                                |
| <input type="checkbox"/> AU Australia.....                             | <input type="checkbox"/> LV Latvia.....                                    |
| <input type="checkbox"/> AZ Azerbaijan.....                            | <input type="checkbox"/> MA Morocco.....                                   |
| <input type="checkbox"/> BA Bosnia and Herzegovina.....                | <input type="checkbox"/> MD Republic of Moldova.....                       |
| <input type="checkbox"/> BB Barbados.....                              | <input type="checkbox"/> MG Madagascar.....                                |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgaria.....                              | <input type="checkbox"/> MK The former Yugoslav Republic of Macedonia..... |
| <input type="checkbox"/> BR Brazil.....                                |  |
| <input type="checkbox"/> BY Belarus.....                               | <input type="checkbox"/> MN Mongolia.....                                  |
| <input type="checkbox"/> CA Canada.....                                | <input type="checkbox"/> MW Malawi.....                                    |
| <input type="checkbox"/> CH and LI Switzerland and Liechtenstein.....  | <input type="checkbox"/> MX Mexico.....                                    |
| <input type="checkbox"/> CN China.....                                 | <input type="checkbox"/> NO Norway.....                                    |
| <input type="checkbox"/> CR Costa Rica.....                            | <input type="checkbox"/> NZ New Zealand.....                               |
| <input type="checkbox"/> CU Cuba.....                                  | <input type="checkbox"/> PL Poland.....                                    |
| <input type="checkbox"/> CZ Czech Republic.....                        | <input type="checkbox"/> PT Portugal.....                                  |
| <input type="checkbox"/> DE Germany.....                               | <input type="checkbox"/> RO Romania.....                                   |
| <input type="checkbox"/> DK Denmark.....                               | <input type="checkbox"/> RU Russian Federation.....                        |
| <input type="checkbox"/> DM Dominica.....                              | <input type="checkbox"/> SD Sudan.....                                     |
| <input type="checkbox"/> EE Estonia.....                               | <input type="checkbox"/> SE Sweden.....                                    |
| <input type="checkbox"/> ES Spain.....                                 | <input type="checkbox"/> SG Singapore.....                                 |
| <input type="checkbox"/> FI Finland.....                               | <input type="checkbox"/> SI Slovenia.....                                  |
| <input type="checkbox"/> GB United Kingdom.....                        | <input type="checkbox"/> SK Slovakia.....                                  |
| <input type="checkbox"/> GD Grenada.....                               | <input type="checkbox"/> SL Sierra Leone.....                              |
| <input type="checkbox"/> GE Georgia.....                               | <input type="checkbox"/> TJ Tajikistan.....                                |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana.....                                 | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistan.....                              |
| <input type="checkbox"/> GM Gambia.....                                | <input type="checkbox"/> TR Turkey.....                                    |
| <input type="checkbox"/> HR Croatia.....                               | <input type="checkbox"/> TT Trinidad and Tobago.....                       |
| <input type="checkbox"/> HU Hungary.....                               | <input type="checkbox"/> TZ United Republic of Tanzania.....               |
| <input type="checkbox"/> ID Indonesia.....                             | <input type="checkbox"/> UA Ukraine.....                                   |
| <input type="checkbox"/> IL Israel.....                                | <input type="checkbox"/> UG Uganda.....                                    |
| <input type="checkbox"/> IN India.....                                 | <input checked="" type="checkbox"/> US United States of America.....       |
| <input type="checkbox"/> IS Iceland.....                               |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japan.....                      | <input type="checkbox"/> UZ Uzbekistan.....                                |
| <input type="checkbox"/> KE Kenya.....                                 | <input type="checkbox"/> VN Viet Nam.....                                  |
| <input type="checkbox"/> KG Kyrgyzstan.....                            | <input type="checkbox"/> YU Yugoslavia.....                                |
| <input type="checkbox"/> KP Democratic People's Republic of Korea..... | <input type="checkbox"/> ZA South Africa.....                              |
|  | <input type="checkbox"/> ZW Zimbabwe.....                                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR Republic of Korea.....          |  |
| <input type="checkbox"/> KZ Kazakhstan.....                            |  |
| <input type="checkbox"/> LC Saint Lucia.....                           |  |
| <input type="checkbox"/> LK Sri Lanka.....                             |  |

Check-boxes reserved for designating States which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

- ☐ .....  
☐ .....

**Precautionary Designation Statement:** In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except the designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation (including fees) must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)

<b>Box No. VI PRIORITY CLAIM</b>		<input type="checkbox"/> Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.		
Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country	regional application:* regional Office	international application: receiving Office
item (1) 31 July 1998	10-217433	JAPAN		
item (2)				
item (3)				
<input checked="" type="checkbox"/> The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of the present international application is the receiving Office) identified above as item(s): <u>(1)</u>				
<small>* Where the earlier application is an ARIPO application, it is mandatory to indicate in the Supplemental Box at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii)). See Supplemental Box.</small>				
<b>Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY</b>				
<b>Choice of International Searching Authority (ISA)</b> <small>(if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):</small>		<b>Request to use results of earlier search: reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority):</b>  Date (day/month/year)      Number      Country (or regional Office)		
ISA /_JP				
<b>Box No. VIII CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING</b>				
This international application contains the following number of sheets: request :4 description (excluding sequence listing part) :29 claims :5 abstract :1 drawings :9 sequence listing part of description : <b>Total number of sheets</b> :48		This international application is <b>accompanied by</b> the item(s) marked below: 1. <input type="checkbox"/> fee calculation sheet 2. <input type="checkbox"/> separate signed power of attorney 3. <input type="checkbox"/> copy of general power of attorney; reference number, if any: 4. <input type="checkbox"/> statement explaining lack of signature 5. <input type="checkbox"/> priority document(s) identified in Box No. VI as item(s): 6. <input type="checkbox"/> translation of international application into (language): 7. <input type="checkbox"/> separate indications concerning deposited microorganism or other biological material 8. <input checked="" type="checkbox"/> fee calculation paper <input checked="" type="checkbox"/> paper with patent stamp equivalent to the fee <input checked="" type="checkbox"/> paper proving that fee has been paid to the International Office Account 9. <input checked="" type="checkbox"/> other (specify): priority document mailing request		
<b>Figure of the drawings</b> which should accompany the abstract:		<b>Language of filing of the</b> international application:		
<b>Box No. IX SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT</b>				
<small>Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).</small>				
Setuo ANIYA Tohru YUI Hitoshi KIYONO				

For receiving Office use only

1. Date of actual receipt of the purported international application:	2. Drawings:  <input type="checkbox"/> received:  <input type="checkbox"/> not received:
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:	
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):	
5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA /JP	
6. <input type="checkbox"/> Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

For International Bureau use only

Date of receipt of the record copy by the International Bureau:	
---	--

特許協力条約に基<sup>●</sup>国際出願

願 書

出願人は、この国際出願の特許協力条約に従って処理されることを請求する。

国際出願番号	受理官庁記入用
国際出願日	<div style="border: 2px solid black; border-radius: 50%; padding: 10px; text-align: center;"> <b>PCT</b>  <b>30.7.99</b>  <b>受領印</b> </div>
(受領印)	
出願人又は代理人の登録記号 (表示する符号、最大12字) <b>HOY24PCT536</b>	

第1欄 発明の名称

フォトマスクブランク、フォトマスク、及びそれらの製造方法並びに微細パターン形成方法

第2欄 出願人

氏名(名称)及びあるて名: (姓・名の順に記載; 法人は正式の完全な名称を記載; あるて名は郵便番号及び地名も記載)

ホーヤ株式会社  
HOYA CORPORATION  
〒161-0032 日本国東京都新宿区中落合2丁目7番5号  
7-5, Nakaochiai, 2-chome, Shinjuku-ku,  
Tokyo 161-0032, Japan

☐ この欄に記載した者は、発明者でもある。

電話番号:

03-3952-1151

ファクシミリ番号:

加入電話番号:

国籍(署名): 日本国 JAPAN

住所(署名): 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の指定国についての出願人である: ☐ すべての指定国 ☒ 米国のみ ☐ 米国のみ ☐ 追加欄に記載した指定国

第3欄 その他の出願人又は発明者

氏名(名称)及びあるて名: (姓・名の順に記載; 法人は正式の完全な名称を記載; あるて名は郵便番号及び地名も記載)

三井 勝 MITSUI Masaru  
〒161-0032 日本国東京都新宿区中落合2丁目7番5号  
ホーヤ株式会社内  
C/O HOYA CORPORATION  
7-5, Nakaochiai, 2-chome, Shinjuku-ku,  
Tokyo 161-0032, Japan

この欄に記載した者は次に該当する:

☐ 出願人のみである。

☒ 出願人及び発明者である。

☐ 発明者のみである。  
(このことを認めたときは、以下に記入しないこと)

国籍(署名): 日本国 JAPAN

住所(署名): 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の指定国についての出願人である: ☐ すべての指定国 ☐ 米国のみ ☒ 米国のみ ☐ 追加欄に記載した指定国

☒ その他の出願人又は発明者が特許に記録されている。

第4欄 代理人又は共通の代表者、通知のあて名

次に記載された者は、国際事務局において出願人のために行動する: ☒ 代理人 ☐ 共通の代表者

氏名(名称)及びあるて名: (姓・名の順に記載; 法人は正式の完全な名称を記載; あるて名は郵便番号及び地名も記載)

9136 弁理士 阿仁屋 節雄 ANIYA Setuo  
9013 弁理士 油井 透 YUI Tohru  
10525 弁理士 清野 仁 KIYONO Hitoshi  
〒170-0013 日本国東京都豊島区東池袋1丁目7番5号  
池袋イースタンビル5階

電話番号:

03-3981-4131

ファクシミリ番号:

03-3981-9177

加入電話番号:

5F Ikebukuro Eastern Bldg., 7-5 Higashiikebukuro 1-chome,  
Toshima-ku, Tokyo 170-0013, Japan

☐ 代理人又は共通の代表者が選任されておらず、上記枠内に特に通知が送付されるあて名を記載している場合は、レ印を付す

様式PCT/RO/101(第1用紙)(1997年1月、異議1998年1月)







第Ⅳ欄 優先権主張 55 他の特許権の主張（先の出願）が追記欄に記載されて

下記の先の出願に基づき優先権を主張する

国 (その国において又はその領土において先の出願がされた)	先 出 願 の 出 願 日 (日、月、年)	先 出 願 の 出 願 号	先の出願を受理した官庁名 (広域市庁又は国際出願の場合のみ記入)
(1) 日本国 JAPAN	31. 07. 98	平成10年特許願 第217433号	
(2)			
(3)			

先の出願の保証書が、本件国際出願の受理官庁（日本特許庁）で発行される場合であるとして、優先権送付請求書を本件国際出願に添付するときは、次の口に印を付すこと。

☒ 上記( )の番号の先の出願のうち、次の( )の番号のものについては、出願書類の保証書を作成し国際事務局へ送付すること、受理官庁（日本特許庁の長官）に対して請求している。(1)

第Ⅴ欄 国際調査機関

国際調査機関 (ISA) の選択 ISA/JP

先の出願主 上記調査機関による調査（国際・国家又はその他）が既に実施又は請求されており、可能な限り当該調査の結果を今回の国際調査の結果とすることを請求する場合に記入する。先の調査に照準する出願（若しくはその翻訳）又は照準する調査請求を提示することにより、当該先の調査又は請求を特定する。

国名（又は広域官庁） 出願日（日、月、年） 出願番号

第Ⅵ欄 照合欄

この国際出願の用紙の枚数は次のとおりである。

1. 願書	4 枚
2. 明細書	29 枚
3. 請求の範囲	5 枚
4. 要約書	1 枚
5. 図面	9 枚
合計	48 枚

この国際出願には、以下にチェックした書類が添付されている。


1. <input type="checkbox"/> 封筒の記名押印された委任状	5. <input checked="" type="checkbox"/> 手数料計算用紙
2. <input type="checkbox"/> 包封委任状の写し	<input checked="" type="checkbox"/> 納付する手数料に相当する特許印紙を貼付した書面
3. <input type="checkbox"/> 記名押印（署名）の従属書	<input checked="" type="checkbox"/> 国際事務局の口への振込みを証明する書面
4. <input type="checkbox"/> 優先権書類（上記書類の( )の番号を記載する）	6. <input type="checkbox"/> 寄託した発明物に関する書面
	7. <input type="checkbox"/> スクレイプシート及び/又はアミノ酸配列リスト（プレキシブルディスク）
	8. <input checked="" type="checkbox"/> その他（例えば、優先権送付請求書と具体的に記載する）


優先権書類送付請求書


要約書とともに公表する図として 第 図 を提示する（図面がある場合）

第Ⅶ欄 提出者の記名押印

各人の氏名（名称）を記載し、その次に押印する。

阿仁屋 節雄 

清野 仁 

油井 透 

1. 国際出願として提出された書類の受理の受理の日

3. 国際出願として提出された書類を補充する書類又は図面であって  
その後期間内に提出されたものの実際の受理の日（訂正日）

4. 特許協力条約第11条(2)に基づく必要な補充の期間内の受理の日

5. 出願人により特定された 国際調査機関 ISA/JP

6. ☐ 調査手数料未払いにつき、国際調査機関に調査用紙を送付していない

2. 図面  
☐ 受理された  
☐ 不足図面がある

国際事務局に記入欄

記録原本の受理 日

様式 PCT/RO/101 (最終用紙) (1994年1月、再版1998年1月)



(51) 国際特許分類6 <b>G03F 1/08, H01L 21/027</b>	<b>A1</b>	(11) 国際公開番号 <b>WO00/07072</b>  (43) 国際公開日 2000年2月10日(10.02.00)
(21) 国際出願番号 <b>PCT/JP99/04124</b>  (22) 国際出願日 1999年7月30日(30.07.99)  (30) 優先権データ 特願平10/217433 1998年7月31日(31.07.98)  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ホーヤ株式会社(HOYA CORPORATION)[JP/JP] 〒161-0032 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 三井 勝(MITSUI, Masaru)[JP/JP] 山形晴彦(YAMAGATA, Haruhiko)[JP/JP] 牛田正男(USHIDA, Masao)[JP/JP] 〒161-0032 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 阿仁屋節雄, 外(ANIYA, Setuo et al.) 〒170-0013 東京都豊島区東池袋1丁目7番5号 池袋イースタンビル5階 Tokyo, (JP)	(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)  添付公開書類 国際調査報告書  <div style="font-size: 2em; transform: rotate(-10deg); position: absolute; top: 300px; left: 550px;">Priority Document</div>	
<p>(54)Title: <b>PHOTOMASK BLANK, PHOTOMASK, METHODS OF MANUFACTURING THE SAME, AND METHOD OF FORMING MICROPATTERN</b></p> <p>(54)発明の名称 フォトマスクブランク、フォトマスク、及びそれらの製造方法並びに微細パターン形成方法</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A method for manufacturing a photomask blank (1) comprising forming a three-layer structure including thin films (3, 4, 5) of CrN/CrC/CrON on a transparent substrate (2) by reactive sputtering by the use of a sputtering target provided in a vacuum chamber, wherein the thin films are formed in an atmosphere of a mixture gas containing helium, and the rate of flow of the helium in the mixture gas is controlled so that the grain size of the CrC thin film which has the largest thickness may range from 3 to 7 nm. Such a photomask blank includes thin films of low film stress, has a good film quality, and can be produced with high yield and mass-produced.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;"> <p>a</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>b</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>c</p> </div> </div> <div style="margin-top: 10px;"> <p>2 ... TRANSPARENT SUBSTRATE</p> <p>3 ... CrN (FIRST LIGHT-SHIELDING FILM)</p> <p>4 ... CrC (SECOND LIGHT-SHIELDING FILM)</p> <p>5 ... CrON (ANTIREFLECTION FILM)</p> </div>		

## (57)要約

真空チャンバ内にスパッタターゲットを配置し、反応性スパッタ法により透明基板(2)上に、CrN/CrC/CrONの3層構造の薄膜(3)，(4)，(5)を形成してフォトマスクブランク(1)を得るに当たり、前記薄膜をヘリウムを含有する混合ガス雰囲気中にて形成し、最も膜厚の大きいCrC薄膜の結晶粒径が3～7nmになるように混合ガス中に占めるヘリウムガス流量を制御する。これにより、低膜応力の薄膜を有し、膜質が良好で、高歩留まり且つ量産可能なフォトマスクブランクを得る。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサオ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CN	中国	IN	インド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CR	コスタ・リカ	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CU	キューバ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CY	キプロス	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CZ	チェコ	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
		KG	キルギスタン				

## 明 細 書

フォトマスクブランク、フォトマスク、及びそれらの製造方法並びに微細パターン形成方法

5

## 技術分野

本発明は、半導体集積回路装置等の製造プロセスにおける微細加工の際に、フォトリソグラフィー法のマスクとして使用されるフォマスク及びフォトマスクの素材であるフォトマスクブランク、並びに、それらを製造する方法に関する。

10

## 背景技術

現在、半導体集積回路装置を製造する際に配線その他の領域の形成プロセスにおいてフォトリソグラフィー技術が適用されている。フォトリソグラフィー工程において露光の原版として使用されるフォトマスクブランクとしては、透明基板上にクロム（Cr）の遮光膜を形成した基本構成、あるいは、露光光による遮光膜表面での反射を防止するために、更に酸化窒素クロム（CrON）膜などの反射防止膜を積層させた複数層構造を有するフォトマスクブランクが知られている。

15

20

このようなフォトマスクブランクを製造する場合、スパッタターゲットが配置された真空チャンバ内に透明基板を導入し、反応性スパッタ法により透明基板上に遮光膜を成膜する方法が採られている。このような成膜方法において、フォトマスクブランクの生産性を上げるために、スパッタ電力をあげて成膜を行うことが考えられる。しかし、スパッタ電力を

25

上げると、成膜速度すなわち堆積速度は速くなるものの、ターゲット中に不純物が存在していた場合、成膜後の薄膜中におけるパーティクルの発生頻度が増加し、歩留まりが低下する可能性がある。

- 5      そこで、高歩留まりによる生産性向上を目的として、成膜速度すなわち堆積速度を下げるために、スパッタ電力を下げるということを本発明者は検討した。しかし、単にスパッタ条件として、パワー（スパッタ電力）を下げる点のみに着目すると、以下のような問題点が新たに発生することが明らか
- 10    になった。

- すなわち、フォトリソグラフィ用マスクを構成する薄膜の成膜速度をそれぞれ遅くすると、概して、透明基板上に堆積する膜の結晶粒が大きくなり、それに伴い、結晶粒同士が引っ張り合うために極度の膜応力が発生することが判明した。膜応力
- 15    発生メカニズムについては定かではないが、膜の堆積速度に起因しているとも想定される。そして、特に、クロム系の薄膜により構成されるフォトリソグラフィ用マスク、例えば、3層構造を有するCrN/CrC/CrONのような構成を有するフォトリソグラフィ用マスクの場合、最も膜厚の大きいCrCに
- 20    おいて、この問題が深刻化することが明らかとなった。さらに、本発明者らが考察した結果、膜応力は、薄膜を形成する膜材料にも大きく影響されることがわかった。特に、クロム系薄膜の場合、クロムに炭素を含む炭化クロム膜や、クロムに酸素を含む酸化クロム膜の場合、この応力の問題が深刻化
- 25    することが明らかとなった。

一連の製造工程を経て製造された、前述したような膜応力

を有する薄膜を含んでなるフォトマスクブランク、並びに、それをパターニングして得られたフォトマスクにおいては、引っ張り応力が発生してしまい、基板そりが発生している。したがって、このようなフォトマスクブランクからフォトマスクを作成すると、パターニング精度が設計通りにならず、不良品を生産してしまうおそれがある。すなわち、半導体集積回路装置の製造においては、配線設計が重要であって、このようなフォトマスクを使用して半導体ウェハ等にパターンを転写すると、設計通りのパターンが半導体ウェハ上に形成されず、回路の動作不良の原因となるため、このようなフォトマスクは使用できずに不良品になってしまう。

そこで、本願発明者は、前述したような低パワーでのスパッタ法による成膜条件下で形成される薄膜における膜応力の問題を回避できるフォトマスクブランクの製造方法について検討した。

フォトマスクブランクを構成する薄膜の膜質は、スパッタ電力の条件を除き、以下のスパッタ条件に基づいて決定されるものであって、それぞれのパラメーターについて本願発明者は検討および実験を行った。

まず、スパッタに使用されるガス圧について検討を行った。このとき、スパッタ条件としてガス圧のみに着目し、他のパラメーターを一定値に設定して、実験及び検討を行った。

第11図に透明基板上にCrN/CrC/CrONを形成したフォトマスクブランクにおいて、CrCを形成する際のガス圧と、膜応力に起因した基板反りの変化量との関係を示す特性図を示す。ここで基板反りの変化量は、平坦度変化量

とし、この平坦度変化量は、透明基板の平坦度を初期値とし、その初期値の平坦度と透明基板上に薄膜を形成したときの平坦度との差とした。平坦度変化量の符号は、－（マイナス）の場合に引張応力的変化を、＋（プラス）の場合に圧縮応力的変化を示すものとする。なお、平坦度は、TROPEL社製AS8010によって測定した。この特性図によれば、ガス圧が低い方が変化量が少なく、ガス圧が高い方が変化量が大きくなる（膜応力が大きくなる）ことが明らかである。つまり、この検討結果によれば、ガス圧を高くすると、堆積速度が低くなり過ぎて平坦度変化量が大きくなる（膜応力が大きくなる）ので、好ましくなく、さらに、ガス圧を、低くすると、成膜安定性が悪くなるので好ましくないことが判明した。

次に、混合ガスを構成するガスの種類について検討を行った。スパッタ条件として、パワー、ガス圧は変化させず、ガス成分のみに着目した場合に、他のパラメーターを一定値に設定して、実験及び検討を行った。

一般に、膜の応力を制御するのに、スパッタに使用されるガスとして、不活性ガス中に反応性ガスを混合する方法が用いられている。本発明者らは、まず反応性ガスに着目し、例えば反応性ガスとして窒素（N）を採用してスパッタを行った。その結果、窒素の量が多すぎると、異常放電によるパーティクルが発生することがわかった。よって、反応性ガスN（窒素）を導入する際には、導入量に限界があるので、混合ガスの成分（不活性ガス中に占める反応性ガスの量）を適量化させる必要があることが判明した。例えば、CrCの遮光



- 膜上にCrONの反射防止膜を形成したフォトマスクブラン  
クるとき、低波長（例えば、365nm）の用途に使用する  
場合、光学特性の関係上、CrON膜の膜厚を薄くする必要  
がある。CrON膜の膜厚を薄くするために、反応性ガスで  
5 ある一酸化窒素（NO）ガスの導入量を減らしたが、このこ  
とによって、CrON膜中におけるN（窒素）原子の低下に  
より膜応力が発生した。一方、前記CrON膜形成時に、逆  
に、反応性ガスである一酸化窒素（NO）ガスの導入量を増  
加させ過ぎることで、N（窒素）原子の影響によりスパッタ  
10 時に異常放電が発生し、前述したパーティクルの問題で膜質  
が悪化してしまうという問題が生じた。したがって、反応性  
ガスとしてN（窒素）の導入量を最適化するとしても、導入  
量と膜質との関係において、最適なスパッタ条件を作り出す  
のは困難であることが判明した。
- 15 このように、膜応力については成膜条件としての各パラメ  
ーター、すなわち、ガス圧、ガス流量比およびスパッタ電力  
等を変化させて成膜した場合、成膜された膜の光学特性の変  
化、または、膜質の変化等、光学特性および膜質の両特性を  
制御することは非常に困難であった。したがって、スパッタ  
20 におけるパワーを下げるという条件の下で前述の混合ガスを  
構成するガスの種類として、制御性の良好な不活性ガスを探  
索することで、前記目的を達成することを試みた。

本発明は、前述した問題点に鑑みてなされたもので、混合  
ガスの構成を変更させることで、低膜応力の薄膜を有し、膜  
25 質が良好で、且つ、高歩留まりで量産可能なフォトマスクブ  
ランク、フォトマスク、及びそれらの製造方法を提供するこ

とを目的とする。

#### 発明の開示

上述の課題を解決するための手段としての第 1 の発明は、

- 5 透明基板上に少なくとも遮光機能を有する薄膜を形成した  
フォトマスクブランクにおいて、

前記薄膜にヘリウムが含まれていることを特徴とするフォ  
トマスクブランクである。

第 2 の発明は、

- 10 透明基板上に少なくとも遮光機能を有する薄膜を形成した  
フォトマスクブランクにおいて、

前記薄膜は、雰囲気ガスが導入された真空チャンバー内に  
スパッターゲットを配置し、スパッタリングにより形成さ  
れたものであって、

- 15 前記薄膜は、雰囲気ガス中に占めるヘリウムガスの含有量  
を 30 ～ 90 堆積 % とし、堆積速度を 0.5 nm/sec ～  
6 nm/sec の範囲で成膜したものであることを特徴とす  
るフォトマスクブランクである。

第 3 の発明は、

- 20 前記薄膜は、炭素又は酸素のうち選ばれた少なくとも 1 種  
を含む膜であることを特徴とする第 1 又は第 2 の発明にかか  
るフォトマスクブランクである。

第 4 の発明は、

- 25 前記薄膜は、炭素を含む遮光膜と、酸素を含む反射防止膜  
とを含む積層膜であることを特徴とする第 3 の発明にかかる  
フォトマスクブランクである。

第 5 の発明は、

前記薄膜は、薄膜表面側から透明基板側に向って酸素が連続的に減少し、かつ炭素が連続的に増加していることを特徴とする第 4 の発明にかかるフォトマスクブランクである。

5 第 6 の発明は、炭素が 0 ～ 25 at %、酸素が 0 ～ 70 at % であることを特徴とする第 4 又は第 5 の発明にかかるフォトマスクブランクである。

第 7 の発明は、

前記薄膜に、さらに窒素が含まれていることを特徴とする  
10 第 1 ～ 第 6 のいずれかの発明にかかるフォトマスクブランクである。

第 8 の発明は、

前記薄膜の結晶粒は、1 ～ 7 nm であることを特徴とする  
第 1 ～ 第 7 のいずれかの発明にかかるフォトマスクブランク  
15 である。

第 9 の発明は、

前記透明基板と前記薄膜との間に、前記薄膜に含まれる同じ金属材料と窒素とを含む窒化膜が形成されていることを特徴とする第 1 ～ 第 8 のいずれかの発明にかかるフォトマスク  
20 ブランクである。

第 10 の発明は、

前記薄膜は、薄膜表面から透明基板側に向かって酸素が連続的に減少し、かつ炭素が連続的に増加しており、前記窒化膜における窒素は、前記薄膜に含まれる窒素の含有量より相対的に多く含まれると共に、前  
25 記窒化膜の窒素が増加するにしたがって前記金属が減少することを特徴とする第 9 の発明にかかるフォトマスクブランクである。

第 1 1 の発明は、

前記薄膜は、クロムを含む膜であることを特徴とする第 1  
～第 1 0 のいずれかの発明にかかるフォトマスクブランクで  
ある。

5 第 1 2 の発明は、

前記透明基板は石英ガラスからなることを特徴とする第 1 ～第 1 1 の  
いずれかの発明にかかるフォトマスクブランクである。

第 1 3 の発明は、

第 1 ～第 1 2 のいずれかの発明にかかるフォトマスクブランク  
10 の透明基板上に形成した前記薄膜、又は、前記薄膜及び前記窒化  
膜をパターニングすることによってマスクパターンが形成されて  
いることを特徴とするフォトマスクである。

第 1 4 の発明は、

雰囲気ガスが導入された真空チャンバー内にスパッタターゲットを配  
15 置し、スパッタリング法により透明基板上に少なくとも遮光機能を有す  
る薄膜を形成するフォトマスクブランクの製造方法において、

予め雰囲気ガス中に含まれるヘリウムガスの含有量と、前記薄膜の膜  
応力との相関関係を求めておき、

前記薄膜が前記薄膜をパターニングしたときに得られるマスクパター  
20 ンが、所望なパターン位置精度となるような膜応力となるように、ヘリ  
ウムガスの含有量を前記相関関係から求め、このヘリウムガス含有量を  
含む雰囲気ガスの中で、前記薄膜をスパッタ成膜することを特徴とする  
フォトマスクブランクの製造方法である。

第 1 5 の発明は、

25 雰囲気ガスが導入された真空チャンバー内にスパッタターゲットを配

置し、スパッタリング法により透明基板上に少なくとも遮光機能を有する薄膜を形成するフォトリソグラフィの製造方法において、

前記薄膜は、堆積速度が $0.5 \text{ nm/sec} \sim 6 \text{ nm/sec}$ で成され、

- 5 前記雰囲気ガスは、ヘリウムガスを含むことを特徴とするフォトリソグラフィの製造方法である。

第 16 の発明は、

- 10 雰囲気ガスが導入された真空チャンバー内にスパッタターゲットを配置し、スパッタリング法により透明基板上に少なくとも遮光機能を有する薄膜を形成したフォトリソグラフィの製造方法において、

前記薄膜は、スパッタ電力が $950 \sim 3000 \text{ W}$ で成膜され、

前記雰囲気ガスは、ヘリウムガスを含むことを特徴とするフォトリソグラフィの製造方法である。

- 15 第 17 の発明は、

前記雰囲気ガス中に占めるヘリウムガスの含有量が $30 \sim 90$ 体積%であることを特徴とする第 14～第 16 のいずれかの発明にかかるフォトリソグラフィの製造方法である。

第 18 の発明は、

- 20 前記雰囲気ガス中に占めるヘリウムガスの含有量が $40 \sim 65$ 体積%であることを特徴とする第 17 の発明にかかるフォトリソグラフィの製造方法である。

第 19 の発明は、

- 25 前記薄膜は、炭素又は酸素のうちの選ばれた少なくとも 1 種を含む膜であることを特徴とする第 14～第 18 のいずれかの発明

にかかるフォトマスクブランクの製造方法である。

第 20 の発明は、

前記薄膜は、炭素を含む遮光膜と、酸素を含む反射防止膜とを含む積層膜であって、前記遮光膜又は反射防止膜の少なくともい  
5 ずれか一方が、ヘリウムガスを含む雰囲気ガス中でスパッタ成膜  
することを特徴とする第 19 の発明にかかるフォトマスクブランク  
の製造方法である。

第 21 の発明は、

前記透明基板と前記薄膜との間に、前記薄膜に含まれる同じ金  
10 属と窒素とを含む窒化膜を形成することを特徴とする第 14 ～第  
20 のいずれかの発明にかかるフォトマスクブランクの製造方法  
である。

第 22 の発明は、

前記薄膜、又は、前記薄膜及び前記窒化膜をインラインスパッ  
15 タリング法で形成することを特徴とする請求の範囲 14 ～ 21 の  
いずれかの発明にかかるフォトマスクブランクの製造方法である。

第 23 の発明は、

前記薄膜はクロムを含む膜であることを特徴とする第 14 ～第  
22 のいずれかの発明にかかるフォトマスクブランクの製造方法  
20 である。

第 24 の発明は、

前記透明基板は石英ガラスからなることを特徴とする第 14 ～  
第 23 のいずれかの発明にかかるフォトマスクブランクの製造方  
法である。

25 第 25 の発明は、

第 1 4 ～ 第 2 4 のいずれかの発明にかかる製造方法によって得られたフォトマスクブランクの前記透明基板上に形成された膜を選択的に除去してマスクパターンを形成することを特徴とするフォトマスクの製造方法である。

5 第 2 6 の発明は、

基板上にフォトリソグラフィー法によって微細パターンを形成する微細パターン形成方法において、

微細パターンの転写を行う際に用いるマスクとして第 1 3 の発明にかかるフォトマスクを用いることを特徴とする微細パターン

10 形成方法である。

#### 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の実施例 1 のフォトマスクブランクの断面図であり、第 2 図は本発明の実施例 1 のフォトマスクの断面図であり、第 3 図は本発明の実施例 1 のフォトマスクブランクの製造工程 (a) ～ (c) を順を追って示す図であり、第 4 図は本発明の実施例 1 のフォトマスクの製造工程 (a) ～ (c) を順を追って示す図であり、第 5 図は本発明の製造方法を実施した場合のヘリウム含有量と基板の反り (平坦度変化量) の関係を示す特性図であり、第 6 図は本発明の製造方法を実施するインライン型連続スパッタリング装置の概略構成図であり、第 7 図は実施例 1 のフォトマスクブランク 1 についての He の昇温脱離ガス分析結果 (パイログラム) を示すグラフであり、第 8 図は本発明の実施例 2 のフォトマスクブランクの断面図であり、第 9 図は本発明の実施例 2 のフォトマスクの断面図であり、第 10 図は実施例 2 のフォトマスクブランクの膜組成をオージェ電子分光法で測定した結果を

示すグラフであり、第11図は従来のフォトマスクブランクのCrC膜形成の際のガス圧と基板の反り（平坦度変化量）との関係を示すグラフである。

5 発明の実施をするための最良の形態  
(実施例1)

第1図は実施例1に係るフォトマスクブランクの断面図、第2図は実施例1のフォトマスクの断面図である。

第1図に示す実施例1に係るフォトマスクブランク1では、  
10 透明基板2として、両主表面及び端面が精密研磨された5インチ×5インチ×0.09インチの石英ガラス基板を用いている。そして、前記透明基板2上に、第1遮光膜3としての窒化クロムCrN〔Cr：80原子%、N：20原子%（以下、at%という）、膜厚：150オングストローム〕、第  
15 2遮光膜4としての炭化クロムCrC膜（Cr：94at%、C：6at%、膜厚：600オングストローム）、反射防止膜5としての酸化窒化クロム（CrON）膜（Cr：30at%、O：45at%、N：25at%、膜厚：250オングストローム）が形成されている。

20 ここで、反射防止膜5（CrON膜）における表面反射率は、反射防止膜5中に含まれる酸素と窒素の含有量によって決まり、膜厚を適宜調査することによって制御する。なお、一般に表面反射率を制御する上で、露光光の波長付近で膜厚に対する反射率依存性が少なくなるように組成が選択される。

25 そして、第2図に示すフォトマスク11は、第1図のフォトマスクブランク1をエッチングすることにより形成される



ものである。

次に、フォトマスクブランク 1 の製造上の特徴と、それによるフォトマスクブランクとしての効果について説明する。

第 3 図は実施例 1 のフォトマスクブランク、第 4 図は実施例 1 のフォトマスクの、それぞれの製造方法を説明するための模擬的断面図である。

ここでは、石英基板の主表面及び側面（端面）を精密研磨して得た、5 インチ×5 インチ×0.09 インチの透明基板 2 を使用すると共に、クロムターゲットを用い、アルゴンと窒素の混合ガス雰囲気中（Ar : 80 体積%、N<sub>2</sub> : 20 体積%、圧力: 0.3 パスカ）で反応性スパッタリングにより、第 3 図（a）に示すように、第 1 遮光膜 3 として、膜厚 150 オングストロームの CrN 膜を形成した。得られた CrN 膜における窒素の含有量は 20 at% であった。

ここで、前記透明基板 1 としては、石英以外に、蛍石、各種ガラス（例えば、ソーダライムガラス、アルミノシリケートガラス、アルミノボロシリケートガラス等）、弗化カルシウム、弗化マグネシウム、シリコン等が用いられる。

特に、透明基板としては、露光光である紫外域の波長で吸収の少ない石英ガラスが良いが、一般に、他のソーダライムガラス、アルミノボロシリケートガラスと比較して、石英ガラスはクロム膜との熱膨張係数の差や硝種の違いによるものと思われる膜応力が大きい。従って、本発明は、フォトマスク用ガラス基板として適している石英ガラス基板との組合せにおいて適している。

ついで、第 3 図（b）に示すように、クロムターゲットを

用い、アルゴン、メタン及びヘリウムによりなる混合ガス雰囲気（Ar：30体積％、CH<sub>4</sub>：10体積％、He：60体積％、圧力0.3パスカル、スパッタ電力：1650W、堆積速度：3.4nm/sec）中で、反応性スパッタリングにより、第2遮光膜4として、膜厚600オングストロームのCrC膜を形成した。なお、前記フォトマスクブランクにおけるCrC膜中の炭素含有量を測定したところ、6at％であり、エッチングレートは0.3nm/秒（以下secと記す）であった。また、CrC膜の結晶粒径を透過型電子顕微鏡（TEM）で測定したところ、粒子径が1～7nmであった。

本発明のフォトマスクブランクの製造方法は、不活性ガスとしてのヘリウムを混合ガスの一種として含ませることにより、上記問題点を解決するものである。ここで、第3図（b）では、Heの混合ガスにおける含有量を60体積％にした例について示したが、前記混合ガスにおけるそれぞれのガスの混合の割合については、実験結果に基づき後に詳述する。

さらに、前記CrC膜上に、クロムターゲットを用い、アルゴンと一酸化窒素の混合ガス雰囲気（Ar：80体積％、NO：20体積％、圧力：0.3パスカル）中で反応性スパッタリングにより、第3図（c）に示すように、反射防止膜5として、膜厚250オングストロームのCrON膜を、CrC膜形成と連続的に形成し、超音波洗浄を行ってフォトマスクブランク1を得た。

なお、前記フォトマスクブランクにおけるCrON膜中の酸素及び窒素の含有量を測定したところ、酸素は45at％、

窒素は 25 at % であった。このようにして作製されたフォトマスクブランクの光学特性を市販の装置を使用して測定したところ、それぞれ、波長 365 nm において、光学濃度 3.0、表面反射率 12 % であった。また、全ての膜において膜  
5 欠陥もなく、膜質が良好であった。

また、最終的に得られた CrN / CrC / CrON 膜のフォトマスクブランクのシート抵抗を測定したところ、25  $\Omega / \square$  以下であり、良好な導電性が得られた。これは、電子露光の際に、CrON 膜とレジストとの間に電荷の蓄積が起  
10 こりづらいことを示している。

また、昇温脱離ガス分析装置 (TDS) (電子科学社製: EMD-WA 1000) によって、フォトマスクブランク 1 に含まれる He を分析した。ここで、昇温脱離分析法は、試料をプログラム加熱した場合の脱離ガスの組成を質量分析計によっ  
15 て同定する分析法である。

今回の分析における具体的な加熱方法は、真空系外にある赤外ランプの光を透明性の高い熔融石英製のロッドを通じて測定室内に導くようになっており、ロッドの上端に前記不透明石英製の試料台が載せられている。上記得られたフォトマ  
20 スクブランクから 10 mm  $\square$  に切り出した試料を、昇温脱離ガス分析装置の不透明石英製の試料台に載せ、下より導入された赤外線です料を加熱する。試料温度は、薄膜表面に接触した熱電対により測定を行う。尚、このとき、真空度を  $\sim 4 \times 10^{-7}$  Pa、昇温速度を 10  $\sim$  60  $^{\circ}\text{C} / \text{min}$  とし、室  
25 温を  $\sim 850^{\circ}\text{C}$  まで変化させたときの質量数 ( $m / e$ ) = 4 (He) のガス脱離挙動について質量分析計で測定を行った。

第7図はフォトマスクブランク1についてHeの昇温脱離ガス分析結果（パイログラム）を示すもので、試料温度に対する質量数（ $m/e$ ）＝4の脱離料変化を示している。ここで、パイログラムとは、横軸に温度の目盛り、縦軸に特定質量数（ここでは4（He））の出力を目盛ったものをいう。第7図の横軸は、試料温度、縦軸は、質量分析計によって測定した質量数（ $m/e$ ）＝4の脱離量を任意強度で表したものである。

以上の結果から、フォトマスクブランク1は、質量数（ $m/e$ ）＝4（He）の脱離が観測され、膜中にヘリウム（He）が含まれていることが確認された。

尚、このヘリウムの脱離は、マスクパターンを形成する際に行われるレジスト膜のベーク温度以上から行われることが好ましく、具体的には、ヘリウムの脱離は、250℃以上となることが望ましい。

また、上述した評価と同じ方法で、平坦度変化量を測定したところ、 $-1.4\mu\text{m}$ と、変化が小さく、膜応力が小さいことが確認された。

このように、炭化クロム膜を形成する際のスパッタリングにおいて、混合ガスとしてヘリウムを含有することによって、CrC膜を形成している粒子の径が1～7nmと小さくなり、膜応力のない良好な薄膜が得られ、平坦度変化量が少ないフォトマスクブランクが得られる。このメカニズムについては定かではないが、CrC膜の結晶が微細化しているもののアモルファスにはなっておらず、Cr粒子の結合に関与しないヘリウム（He）原子が入り込むことによって、Crの結

晶成長を妨げながらCrC膜が成膜していくものではないかと推定される。

そして、第4図(a)に示すように、前記反射防止膜5としてのCrON膜上にレジスト6を塗布し、パターン露光及び現象により、レジストパターンを第4図(b)に示すように形成した。なお、CrONは、反射防止機能を有するだけでなく、酸化防止機能をも有するものであり、それゆえに、耐久性が良く、フォトマスクブランクとしての良好な特性を示す。よって、後の工程で使用するレジストとの密着性が良好となり、前記パターニングに際して、安定した高精度のパターニングが実施される。

次に、前述したパターニングの後に、硝酸第2セリウムアンモニウム165gと濃度70%の過塩素酸42mlに純水を加えて1000mlとしたエッチング液を温度19℃～20℃に保持し、このエッチング液によってウェットエッチングを施して、前記レジストパターンをマスクとしてCrON膜を第4図(c)に示すようにパターニングした。

このウェットエッチングにて、CrON膜のパターニング、CrC膜のパターニング、CrN膜のパターニングが連続して行われ、酸素プラズマや硫酸を用いて通常の方法で前記レジストを剥離した後、第4図(d)に示すように、所望パターンを有するフォトマスク11を得た。この得られたフォトマスク11におけるマスクパターンの位置精度を測定したところ、設計値と変わらず極めて良好であった。

ここで、本発明で使用する混合ガス中のヘリウムHeの含有量について説明する。まず、上述の実施例1において、C

r N膜の形成時には、膜成分として窒素が混在しているため、結晶粒径が微細になり膜厚も薄いので膜応力は問題にならず、混合ガス中にHeを含有せず、反応性ガスである窒素を制御することで、前述のように良質な薄膜が得られた。そして、

5 CrC膜については、基板上に膜を形成した場合、CrとCは引張応力的変化を示すことから、混合ガス中においてArを含有するだけでなく、Heを60体積%含有する混合ガスを用いた。また、CrON膜については、CrとO（酸素）が含まれる膜は同様に引張応力変化を示す傾向にあるが、窒素が含まれていることと、比較的膜厚が薄いことにより、混

10 合ガス中にHeを含有させなかった。

第5図にCrC膜の形成時における混合ガス中のHe含有量と、応力に起因した基板反りの変化量（平坦度変化量）との関係を示す特性図を示す。スパッタの制御性確保のために

15 Heを増加させると、放電が不安定になるので、混合ガス中のHeの含有量は、90体積%程度にとどめる必要がある。又、混合ガス中のHeの含有量を40～65体積%程度にすると、ガス圧の関係上最も高品質の膜質が得られた。また、この時の薄膜の堆積速度は約4nm/secであり、かつ、

20 透明基板上に膜を形成したことによる平坦度変化量は約-1.3μmと極めて小さかった。

さらに、混合ガス中のHeの含有量を40体積%程度にしても、スパッタパワーを調整することにより、良好な膜を得ることができた。また、混合ガス中のHeの含有量を30体

25 積%程度にすると、平坦度変化量が約-1.8μmとなったが、このフォトリソマスクブランクを使用して作成したフォトマ

スクにおけるマスクパターンのパターン位置精度は、良品として識別できる範囲内であった。なお、マスクパターンのパターン位置精度の点から平坦度変化量が $-2\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。

- 5      なお、混合ガス中のHe以外のガス成分については、エッチングレートを考慮した上で、膜質に応じて、含有量を調整することが望ましい。これらの点を考慮して、混合ガス中のHeの含有量は、30～90体積%、好ましくは、40～65体積%とすることが望ましい。

- 10      また、特性図には示さないが、スパッタパワー（スパッタ電力）をさらに低下させ、薄膜の堆積速度を $0.5\text{nm}/\text{s}$ に設定してフォトマスクブランクを作成したが、問題となるような膜応力は発生せず、フォトマスクブランクおよびこれを使用して作成したフォトマスクとしては、平坦度変化
- 15      量が少なく、パターン位置精度も良好で、良品の範囲内であった。逆にスパッタパワー（スパッタ電力）を高くして、薄膜の堆積速度を約 $6\text{nm}/\text{s}$ に設定してフォトマスクブランクを作成した場合も、特に薄膜内に問題となるようなパーティクルは認められず、フォトマスクブランクおよびこ
- 20      れを使用して作成したフォトマスクとしては良品の範囲内であった。なお、このときのスパッタガス圧は、 $0.2\sim 0.6\text{Pa}$ とし、スパッタ電力は $950\sim 3000\text{W}$ であった。好ましくは、膜応力、膜欠陥の関係上、スパッタ電力は、 $1200\sim 2000\text{W}$ が望ましい。

- 25      また、上記スパッタ条件の元で作製された実施例1のフォトマスクブランクには、昇温脱離ガス分析装置（TDS）によって、 $m/e=4$

(ヘリウム)の脱離が観測され、膜中にヘリウム(He)が含まれていることを示したが、混合ガス中のHeガス含有量を80体積%、60体積%、40体積%と変化させた場合の $m/e=4$ の相対強度比を測定したところ、 $m/e=4$ の相対強度(ヘリウム)は、混合ガス中のHe含有量に比例して増加していることが確認された。この結果から、混合ガス中のHe含有量を調整することによって、スパッタ成膜して得られる膜中に含まれるHeの含有量を調節することができる。なお、上記相対強度は、第7図のバイログラムにおける積分強度比を試料面積比で割った値とする(この場合、Heガス含有量を80体積%の場合の相対強度を1とした)。

このように、少なくともCrC膜を形成する際に、雰囲気ガス中にHeガスを導入することにより、膜応力を抑えることができると共に、ターゲットからの不純物の悪影響を受けることなく、高歩留まりを確保しつつ、膜質が良好なフォトリソマスクブランクを得ることができた。また、CrC膜の膜厚を約250~1100オングストローム程度、CrON膜の膜厚を約200~300オングストローム程度で形成しても、特に膜応力は発生せず、良好なフォトリソマスクブランク及びこれを使用したフォトリソマスクを得ることができた。また、CrC膜だけでなく、CrON膜の形成時にHeガスを導入して膜応力を抑えることも可能である。この場合は、さらに良好な膜質を有するフォトリソマスクブランクが得られる。

#### (実施例2)

実施例1では、特にスパッタ装置については限定せず、一般的なスパッタ装置に適用可能な反応性スパッタ法による成膜を例として説明した。つまり、例えば、真空チャンバ内に



スパッタリングターゲットを配置し、反応性スパッタ法によって、バッチ式に、各反応室内で1種類ずつの膜を成膜していくという方法について、実施例1は適用可能である。

5        フォトマスクブランクの製造においては、生産性を向上するために、近年インライン型連続スパッタ装置が適用されるようになってきた。そこで、本発明のフォトマスクブランクの製造方法において、高歩留まりを実現しつつ、さらなる量産性向上を目的として、インライン型連続スパッタ装置を使用する場合が考えられる。第6図に簡略化したインライン型  
10    連続スパッタリング装置の概略図を示す。インライン型連続スパッタリング装置は、バレットに搭載された数枚の透明基板上にそれぞれ連続して膜付けを行うもので、1つの真空チャンバ内において搬送が行われながら一連の膜付けが行われるものである。したがって、この場合、複数種類の膜を同  
15    一チャンバ内（同一の真空度）でスパッタ成膜するので、これらの膜について良好な膜質を得るためには、インライン型スパッタリング法特有の製造条件の設定が重要となる。インライン型スパッタリング法においては、基板の搬送速度と生産効率との関係が連鎖しており、生産効率を考え搬送速度  
20    を上げると、基板を把持するバレットを搬送する搬送機構においてパーティクルが生じやすくなるので、歩留まりが低下する。従って、バレットの搬送速度を下げてもスパッタした場合、一般的に堆積速度を下げても成膜しなければならず、その結果、生産効率が落ちるだけでなく、膜応力が発生すること  
25    になる。実施例2においては、インライン型連続スパッタ装置を適用して、低膜応力で膜質が良好で、かつ、高歩留まり

がで量産可能なフォトマスクブランク及びフォトマスクを製造する方法について説明する。

実施例 2 の方法としては、量産化に対応した成膜方法として有効なインライン型連続スパッタリング法に、実施例 1 の  
5 技術を適用した製造方法について説明する。すなわち、通常  
のスパッタ装置と実施例 2 のインライン型連続スパッタリ  
ング装置との違いは、Ar などの不活性ガス雰囲気中に複数の  
ターゲットを配置し、透明基板を連続的に所定の搬送速度で  
10 スパッタターゲット間に搬送しながら、透明基板上に複数の  
種類の膜を連続的に成膜することである。

第 8 図は実施例 2 にかかるフォトマスクブランクの断面図であり、第  
9 図は実施例 2 にかかるフォトマスクの断面図である。

第 8 図に示す実施例に係るフォトマスクブランク 11 では、透明基板  
12 として、両主表面及び端面が精密研磨された 5 インチ×5 インチ×  
15 0.09 インチの石英ガラス基板を用いている。そして、前記透明基板  
12 上に、クロムと窒素とを含む窒化クロム膜からなる第 1 遮光膜 13  
(膜厚：150 オングストローム)、クロムと炭素とを含む炭化クロム  
膜からなる第 2 遮光膜 14 (膜厚：600 オングストローム)、クロム  
と酸素と窒素とを含む酸化窒化クロム膜からなる反射防止膜 15 (膜厚  
20 : 250 オングストローム) が形成されている。そして、第 9 図に示す  
フォトマスク 21 は、第 8 図のフォトマスクブランクをエッチングする  
ことによりパターンを形成したものである。

次に、実施例 2 における本発明のフォトマスクブランク、及びフォト  
マスクの製造方法について説明する。両主表面及び端面が精密研磨され  
25 た 5 インチ×5 インチ×0.09 インチの石英ガラスよりなる透明基板  
2 を、基板ホルダ (パレット) に装着し、第 6 図に示すインライン型連

続スパッタリング装置に導入する。このインラインスパッタリング装置は、簡略化すると、第6図に示すように導入チャンバ21、スパッタチャンバ（真空チャンバ）22、取り出しチャンバ23の3つの部屋で構成されている。これらの各部屋は仕切板でそれぞれ仕切られている。

- 5   そして、パレットに搭載された透明基板2が、図の矢印の方向に沿って搬送される構成になっている。以下に各部屋の構成をパレットの搬送方向に沿って説明する。

- 導入チャンバ21は、空気の排気を行い内部の環境を真空にする部屋である。次のスパッタチャンバ22においては、遮光膜として例えば第1遮光膜13であるクロムと窒素とを含む窒化クロム（CrN）、第2遮光膜14であるクロムと炭素とを含む炭化クロム（CrC）、反射防止膜15として例えばクロムと酸素と窒素とを含む酸化窒化クロム（CrON）が成膜される。つまり、第3図に示した成膜工程を実施する。スパッタチャンバ22内には、図示しないが、これら第1、第2遮光膜、及び反射防止膜を形成するためのCrによる複数のターゲットが設けられ、各ターゲット付近には雰囲気ガスを導入するための複数のバルブが設けられている。最後の取り出しチャンバ23は、導入チャンバ21と同様に、空気の排気を行い内部の環境を真空にするものである。

- 20   以上のようなインライン型連続スパッタリング装置を用いてフォトマスキングを製造する場合は、まず、石英ガラス製の透明基板2が装着されたパレットを導入チャンバ21に導入する。そして、導入チャンバ21内を大気状態から真空にし、次いでパレットをスパッタチャンバ22内に搬入する。

- 25   このスパッタチャンバ22内においては、パレットに装着された透明基板2を25cm/minの速度で搬送し、第1のターゲットでは、第

1 のバルブにより Ar と N<sub>2</sub> との混合ガス (Ar : 80 体積%、N<sub>2</sub> : 20 体積%) を導入し、まず反応性スパッタリングにより膜厚 150 オングストロームの第 1 遮光膜 13 [第 3 図 (a) 参照] としての窒化クロム (CrN) 膜を形成する。また、第 2 のターゲットでは、第 2 のバルブにより Ar、CH<sub>4</sub> 及び He との混合ガス (Ar : 30 体積%、CH<sub>4</sub> : 10 体積%、He : 60 体積%) を導入し、反応性スパッタリングにより膜厚 600 オングストロームの第 2 遮光膜 14 [第 3 図 (b) 参照] としての炭化クロム (CrC) 膜を形成する。次に、第 3 のターゲットでは、第 3 のバルブにより Ar と NO との混合ガス (Ar : 80 体積%、NO : 20 体積%) を導入し、反応性スパッタリングにより膜厚 250 オングストロームの反射防止膜 5 [第 3 図 (c) 参照] としての酸化窒化クロム (CrON) 膜を形成する。このように、連続して 3 層の膜を形成する。なお、成膜時のスパッタチャンバ 22 内の圧力は 0.3 パスカル、第 2 遮光膜用のターゲットのスパッタ電力は、1650 W とし、上記第 2 遮光膜の堆積速度は、3.4 nm/sec であった。

その後、パレットは真空排気された取り出しチャンバ 23 内に移送される。そして、スパッタチャンバ 22 と取り出しチャンバ 23 とを仕切板によって完全に仕切った後、取り出しチャンバ 23 を大気圧状態に戻す。これにより、成膜されたフォトマスクブランクが得られる。なお、スパッタチャンバ 22 へのパレットの導入は、導入チャンバ 21 がスパッタチャンバ 22 内の真空状態と同等になったときに次々と連続的に行われ、常にスパッタチャンバ 22 内には複数のパレットが導入された状態となる。

このようにして作製されたフォトマスクブランクの光学特性を市販の装置を使用して測定したところ、それぞれ波長 365 nm において、光

学濃度 3.0、表面反射率 12%であった。また、パレットからのパーティクルも発生せず、膜欠陥もなく、膜質が良好であった。

また、シート抵抗値を測定したところ、 $25\ \Omega/\square$  以下であり、良好な導電性が得られた。

- 5      また、この得られたフォトマスクブランクの膜組成分析の結果を第 10 図に示す。第 10 図の膜組成分析は、オージェ電子分光法 (AES) で測定した。第 10 図の膜組成分析結果は、オージェ電子分光法では He の含有量が検出されないため、He の含有量を除いた他の元素 (Cr, O, N, C, Si) の合計量を 100 at% としたときの相対含有率を示すものである。第 10 図のオージェ電子分光法による測定結果からわかるように、インライン型スパッタリング法で形成したフォトマスク  
10      ブランク 11 を構成する膜が、それぞれ連続的に組成が変化していることがわかる。

- 具体的には、反射防止膜と第 2 遮光膜においては、薄膜表面側から透  
15      明基板側に向って酸素が連続的に減少し、かつ炭素が連続的に増加している膜となっており、何れの膜にも窒素が含まれている。

- 酸素は、主に表面反射率を制御するために含有され、所望の光学特性を得るために適宜含有量を調節する。反射防止機能を有するための酸素の含有量は、0~70 at%、膜の平均値で、10~60 at% とすることがよい。また、炭素は、主にエッチング速度を制御するために含有さ  
20      れ、マスクにしたときのパターン形状が、所望の形状になるように、適宜含有量を調節する。好ましい炭素の含有量は、0~25 at%、膜の平均値で、0.2~20 at% とすることがよい。窒素は、主にエッチング速度を制御するために含有される。一般に、クロムに酸素や炭素が  
25      含まれると、エッチング速度が遅くなり、窒素を含有させることによっ

てエッチング速度を早くすることを目的として含有される。含有量は、マスクにしたときのパターン形状が、所望の形状になるように、適宜含有量を調節する。好ましい窒素の含有量は、0～45 at %、膜の平均値で、10～35 at %とすることがよい。

- 5      また、第1遮光膜の窒化膜の窒素は、前記反射防止膜と第2遮光膜に含まれる窒素の含有量より相対的に多く含むとともに、窒素が連続的に変化している。

- 第1遮光膜における窒素は、パターンニングしたときの膜欠陥（黒欠陥）を防止し、さらに透明基板との密着性を向上させる目的で含有する。
- 10   反射防止膜と第2遮光膜に含まれる窒素の含有量より相対的に窒素を多く含有することによって、エッチング速度が速くなるので、エッチングによる膜のこり（黒欠陥）を防止することができる。また、緻密な膜となるので膜剥れを防止することができる。窒素の含有量は、0～65 at %、膜の平均値で5～60 at %とすることがよい。また、第1遮光
- 15   膜には、窒素以外に、若干量の炭素、酸素を含んでいても良い。

また、上記元素（Cr, O, N, C）が連続的に変化させることによって、フォトリソマスクのパターン断面形状が、各膜での段差がなく、滑らかなパターンにすることができる。

- これら光学特性、所望のパターン形状を得るためのエッチング速度の
- 20   制御性を考慮して、本発明におけるフォトリソマスクブランクは、反射防止膜と第2遮光膜においては、薄膜表面側から透明基板側に向って酸素が連続的に減少し、かつ炭素が連続的に増加しており、第1遮光膜の窒化膜における窒素が、前記反射防止膜と第2遮光膜に含まれる窒素の含有量より相対的に多く含むとともに、窒素が連続的に変化している構成に
- 25   している。

また、上述の実施例 1 と同様に、昇温脱離ガス分析装置 (TDS) に  
よって、フォトマスクブランク 11 を分析したところ、上述と同様に質  
量数 ( $m/e$ ) = 4 (ヘリウム) の脱離が観測され、膜中にヘリウム  
(He) が含まれていることが確認された。

5     また、上述した評価と同じ方法で、平坦度変化量を測定したところ、  
- 0.75  $\mu m$  と変化量が小さく、膜応力が小さいことが確認された。  
そして、実施の形態 1 と同様の方法で作製したフォトマスクにおけるマ  
スクパターンの位置精度も極めて良好であった。

また、インライン型スパッタリング法によって、組成が連続的に変化し  
10   た膜が形成されているので、フォトマスクの各パターンの断面も各膜で  
の段差がなく、滑らかで垂直なパターンが得られた。

このように、透明基板上に膜を形成したとき、膜応力が引張応力的な  
変化を示すクロムと、炭素とを含む炭化クロム膜、クロムと、酸素とを  
含む酸化クロム膜、特に膜厚が大きい炭化クロム膜 (CrC) を形成す  
15   る際、雰囲気ガス中に He ガスを導入することにより、膜応力を抑える  
ことができたと共に、炭化クロム膜上に連続的に形成された酸素を含む  
酸化窒化クロム (CrON) 膜においても膜応力のない膜を得ることが  
できた。そして、さらに、インライン型連続スパッタリング法の適用に  
より量産性を維持しつつ、膜質が良好なフォトマスクブランクを得るこ  
20   とができた。

#### (比較例 1 ~ 2)

上述の実施例 1 及び 2 において第 2 電光膜を、Ar と  $CH_4$  の混合ガ  
ス (Ar : 90 体積%、 $CH_4$  : 10 体積%) とした他は、実施の形態  
1 及び 2 と同様にしてフォトマスクブランク及び、フォトマスクを作製  
25   した。その結果、フォトマスクブランクの平坦度変化量はそれぞれ、-

2. 5  $\mu\text{m}$ 、-2. 8  $\mu\text{m}$ と-2. 0  $\mu\text{m}$ の値を超え、フォトマスクの  
パターン位置精度が悪かった。また、実施例1と同様に、比較例1の  
フォトマスクブランクについて、昇温脱離ガス分析装置(TDS)によ  
る $m/e=4$  (He)の脱離を観測したところ、第7図のとおり、ヘリ  
5 ウムは検出されなかった。

### (実施例3)

次に、遮光機能と位相シフト機能を有するフォトマスクブランク(位  
相シフトマスクブランク)に適用した例を示す。

10 5インチ×5インチ×0. 09インチの石英ガラス基板上に、アルゴ  
ンと酸素とヘリウムからなる雰囲気ガス中でクロムをターゲットとした  
スパッタリングにより、膜厚1350Åで、酸素を45at%含む酸化  
クロム膜を形成して1線(波長: 365nm)用の位相シフトマスクブ  
ランクを作製した。得られた位相シフトマスクブランクの透過率、屈折  
15 率を測定したところ、それぞれ7%、2. 35であった。また、上述し  
た評価と同じ方法で、平坦度変化量を測定したところ、-1. 5  $\mu\text{m}$ と  
変化量が小さく、膜応力が小さいことが確認された。CCl<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>混  
合ガスを用いたドライエッチング法により、所望のパターンを有する位  
相シフトマスクを得た。なお、位相シフト量を測定したところ、ほぼ1  
20 80°であった。また、パターン位置精度も設計値と変わらず良好で  
あった。

また、上記実施例1~3のフォトマスク、位相シフトマスクを使用し  
て、半導体ウェーハなどの被転写体に対し、露光・現像処理を行ったと  
ころ、被転写体に良好な微細パターンを形成することができた。

25 以上、好ましい例を挙げて本発明を説明したが、これに限らず、透明



基板上に形成する膜（遮光膜、反射防止膜等）としてはCr単体や、Crに炭素、酸素、窒素、弗素のうち少なくとも1種を含む材料とすることもできる。

また、実施例1、2において形成した第1遮光膜のCrN膜を省略しても構わない。この場合、膜構成としては、CrC膜/CrON膜となる。

また、ハーフトーン型位相シフトマスクなどの位相シフトマスクの位相シフトパターンの上又は下に、本発明の方法によって少なくとも遮光機能を有する薄膜を形成することもできる。

10 また、薄膜の材料として主としてクロムを含む膜を挙げたがこれに限らず、引張応力的変化（前述の平坦度変化量の符号が－（マイナス））を引き起こす材料であれば何でも構わない。例えば、主として遷移金属（Ti、Ni、Cu、Mo、Ta、Wなど）を含む材料からなるものが挙げられる。

15

#### 産業上の利用可能性

本発明は、IC（半導体集積回路）やLSI（高密度集積回路）の製造工程で微細パターン転写のマスクとして用いられるフォトマスク及びこのフォトマスクの素材であるフォトマスクブランクを得るのに利用できる。特に、微細なマスクパターンを形成するために透明基板上に形成された薄膜が、透明基板に有害な反りを起こさせる大きさの応力の生じないものであり、かつ、膜質が良好で、高歩留まりで量産可能なフォトマスクブランク及びフォトマスクを得ることを可能にするものである。

## 請 求 の 範 囲

(1) 透明基板上に少なくとも遮光機能を有する薄膜を形成したフォトリソグラフィブランクにおいて、

- 5 前記薄膜にヘリウムが含まれていることを特徴とするフォトリソグラフィブランク。

(2) 透明基板上に少なくとも遮光機能を有する薄膜を形成したフォトリソグラフィブランクにおいて、

- 10 前記薄膜は、雰囲気ガスが導入された真空チャンバー内にスパッタターゲットを配置し、スパッタリングにより形成されたものであって、

- 前記薄膜は、雰囲気ガス中に占めるヘリウムガスの含有量を30～90堆積%とし、堆積速度を0.5nm/sec～6nm/secの範囲で成膜したものであることを特徴とする  
15 フォトリソグラフィブランク。

(3) 前記薄膜は、炭素又は酸素のうち選ばれた少なくとも1種を含む膜であることを特徴とする請求の範囲1又は2記載のフォトリソグラフィブランク。

- 20 (4) 前記薄膜は、炭素を含む遮光膜と、酸素を含む反射防止膜とを含む積層膜であることを特徴とする請求の範囲3記載のフォトリソグラフィブランク。

(5) 前記薄膜は、薄膜表面側から透明基板側に向かって酸素が連続的に減少し、かつ炭素が連続的に増加していることを特徴とする請求の範囲4記載のフォトリソグラフィブランク。

- 25 (6) 炭素が0～25at%、酸素が0～70at%であることを特徴とする請求の範囲4又は5記載のフォトリソグラフィブランク。

ランク。

(7) 前記薄膜に、さらに窒素が含まれていることを特徴とする請求の範囲 1～6 のいずれかに記載のフォトマスクブラン

5 (8) 前記薄膜の結晶粒は、1～7 nmであることを特徴とする請求の範囲 1～7 のいずれかに記載のフォトマスクブラン

(9) 前記透明基板と前記薄膜との間に、前記薄膜に含まれる同じ金属材料と窒素とを含む窒化膜が形成されていること  
10 を特徴とする請求の範囲 1～8 のいずれかに記載のフォトマ

(10) 前記薄膜は、薄膜表面から透明基板側に向かって酸素が連続的に減少し、かつ炭素が連続的に増加しており、前記窒化膜における窒素は、前記薄膜に含まれる窒素の含有量より相対的に多く含まれると共に、前記窒化膜の窒素が増加するにしたがって前記金属が減少することを特徴とする請求の範囲 9 記載のフォトマスクブラン

(11) 前記薄膜は、クロムを含む膜であることを特徴とする請求の範囲 1～10 のいずれかに記載のフォトマスクブラン

20 (12) 前記透明基板は石英ガラスからなることを特徴とする請求の範囲 1～11 記載のいずれかに記載のフォトマスクブラン

(13) 請求の範囲 1～12 のいずれかの発明にかかるフォトマスクブランクの透明基板上に形成した前記薄膜、又は、前記薄膜及び前記窒化膜をバターニングすることによってマスクパターン  
25 が形成されていることを特徴とするフォトマスク。

(14) 雰囲気ガスが導入された真空チャンバー内にスパッタターゲット

トを配置し、スパッタリング法により透明基板上に少なくとも遮光機能を有する薄膜を形成するフォトマスクブランクの製造方法において、

予め雰囲気ガス中に含まれるヘリウムガスの含有量と、前記薄膜の膜応力との相関関係を求めておき、

- 5 前記薄膜が前記薄膜をバターニングしたときに得られるマスクパターンが、所望なパターン位置精度となるような膜応力となるように、ヘリウムガスの含有量を前記相関関係から求め、このヘリウムガス含有量を含む雰囲気ガスの中で、前記薄膜をスパッタ成膜することを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法。

- 10 (15) 雰囲気ガスが導入された真空チャンバー内にスパッタターゲットを配置し、スパッタリング法により透明基板上に少なくとも遮光機能を有する薄膜を形成するフォトマスクブランクの製造方法において、

前記薄膜は、堆積速度が  $0.5 \text{ nm/sec} \sim 6 \text{ nm/sec}$  で構成され、

- 15 前記雰囲気ガスは、ヘリウムガスを含むことを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法。

(16) 雰囲気ガスが導入された真空チャンバー内にスパッタターゲットを配置し、スパッタリング法により透明基板上に少なくとも遮光機能を有する薄膜を形成したフォトマスクブランクの製

- 20 造方法において、

前記薄膜は、スパッタ電力が  $950 \sim 3000 \text{ W}$  で成膜され、

前記雰囲気ガスは、ヘリウムガスを含むことを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法。

- (17) 前記雰囲気ガス中に占めるヘリウムガスの含有量が  $30 \sim 90$  体積%であることを特徴とする請求の範囲14～16のい
- 25

ずれかに記載のフォトマスクブランクの製造方法。

(18) 前記雰囲気ガス中に占めるヘリウムガスの含有量が40～65体積%であることを特徴とする請求の範囲17のいずれかに記載のフォトマスクブランクの製造方法。

5 (19) 前記薄膜は、炭素又は酸素のうちの選ばれた少なくとも1種を含む膜であることを特徴とする請求の範囲14～18のいずれかに記載のフォトマスクブランクの製造方法。

(20) 前記薄膜は、炭素を含む遮光膜と、酸素を含む反射防止膜とを含む積層膜であって、前記遮光膜又は反射防止膜の少なくともいづれか一方が、ヘリウムガスを含む雰囲気ガス中でスパッタ成膜することを特徴とする請求の範囲19記載のフォトマスク  
10 ブランクの製造方法。

(21) 前記透明基板と前記薄膜との間に、前記薄膜に含まれる同じ金属と窒素とを含む窒化膜を形成することを特徴とする請求  
15 の範囲14～20のいずれかに記載のフォトマスクブランクの製造方法。

(22) 前記薄膜、又は、前記薄膜及び前記窒化膜をインラインスパッタリング法で形成することを特徴とする請求の範囲14～21のいずれかに記載のフォトマスクブランクの製造方法。

20 (23) 前記薄膜はクロムを含む膜であることを特徴とする請求の範囲14～22のいずれかに記載のフォトマスクブランクの製造方法。

(24) 前記透明基板は石英ガラスからなることを特徴とする請求の範囲14～23のいずれかに記載のフォトマスクブランクの  
25 製造方法。

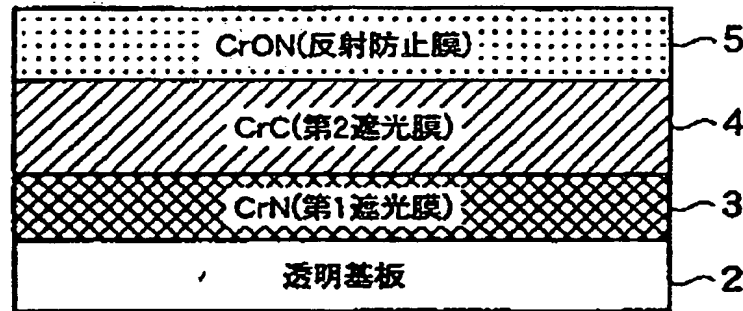
(25) 請求の範囲 14～24 のいずれかの発明にかかる製造方法によって得られたフォトマスクブランクの前記透明基板上に形成された膜を選択的に除去してマスクパターンを形成することを特徴とするフォトマスクの製造方法。

- 5 (26) 基板上にフォトリソグラフィー法によって微細パターンを形成する微細パターン形成方法において、

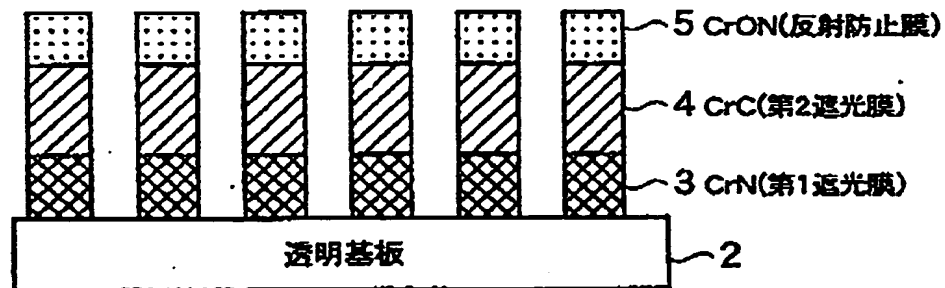
微細パターンの転写を行う際に用いるマスクとして請求の範囲 13 記載のフォトマスクを用いることを特徴とする微細パターン形成方法。

09/509472

第1図



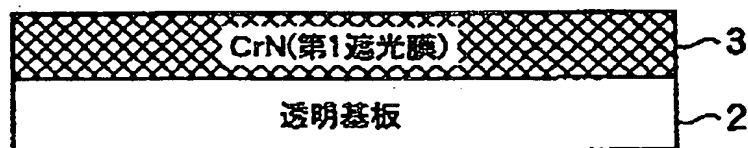
第2図



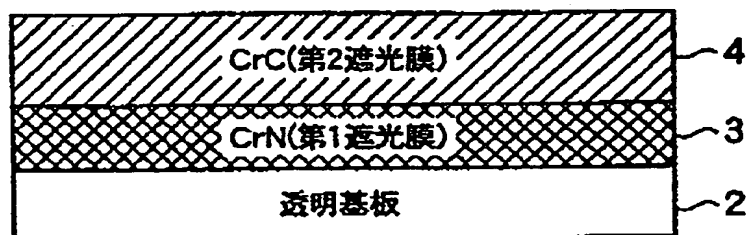
09/509472

## 第3図

(a)



(b)



(c)

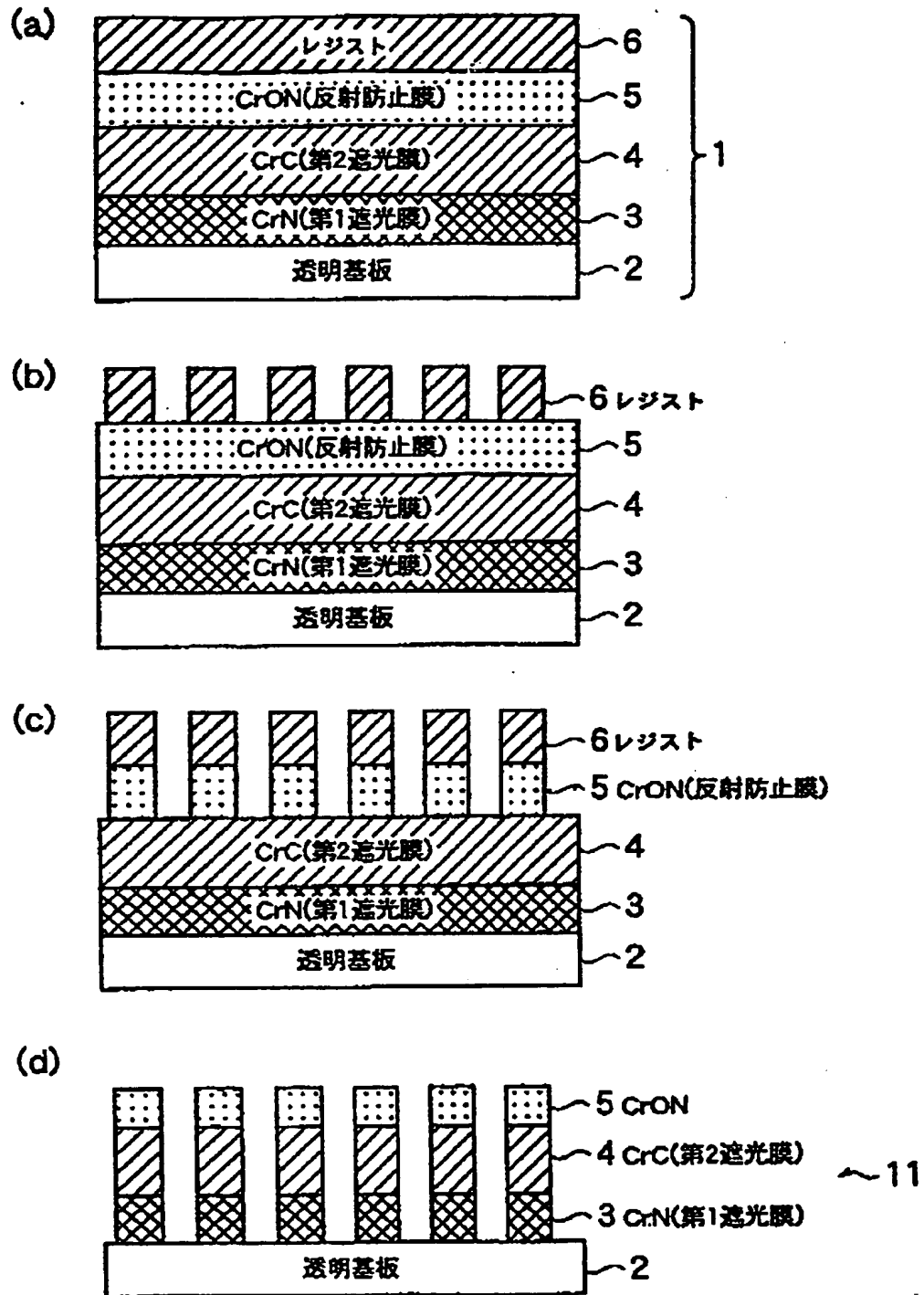


~1

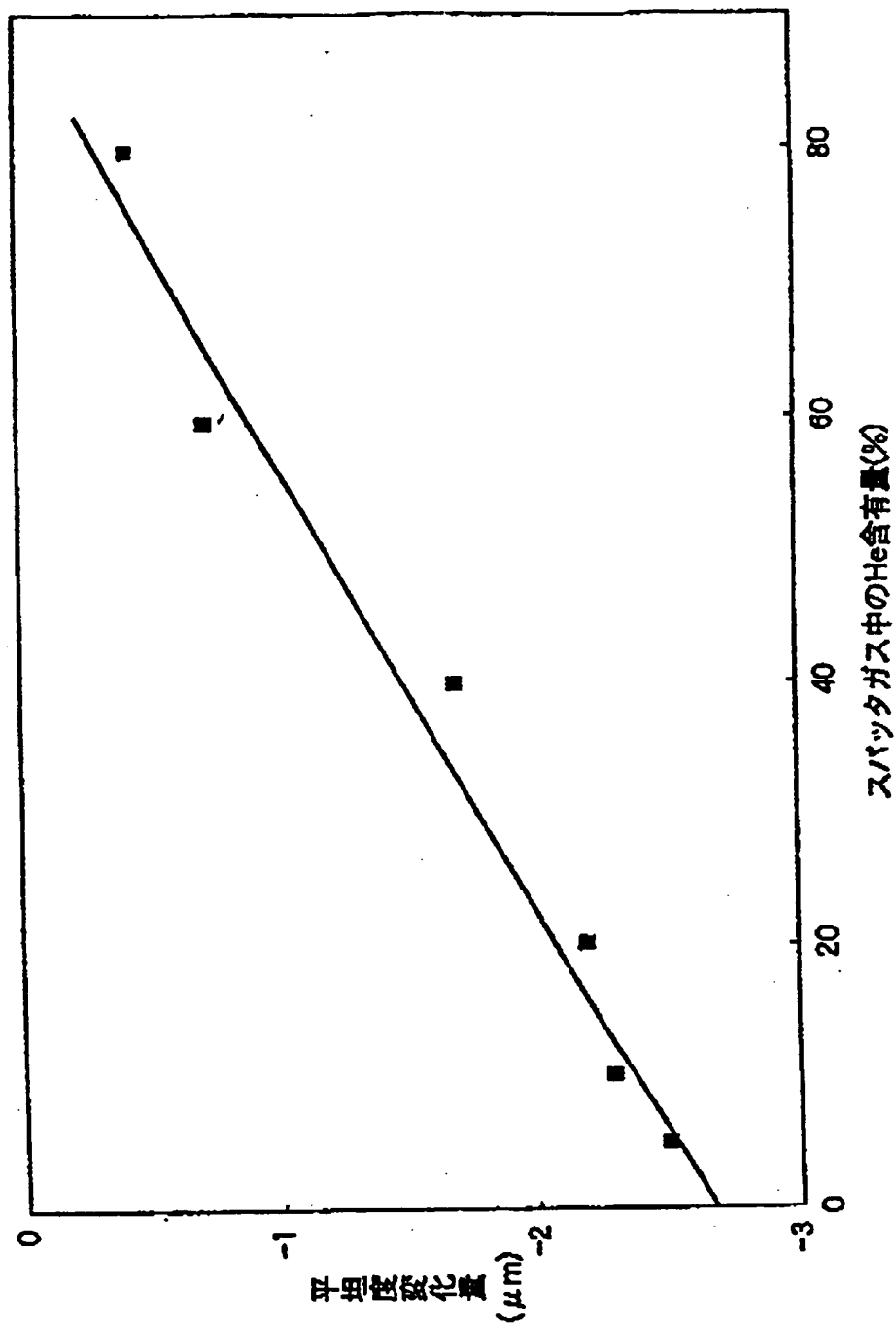


09/509472

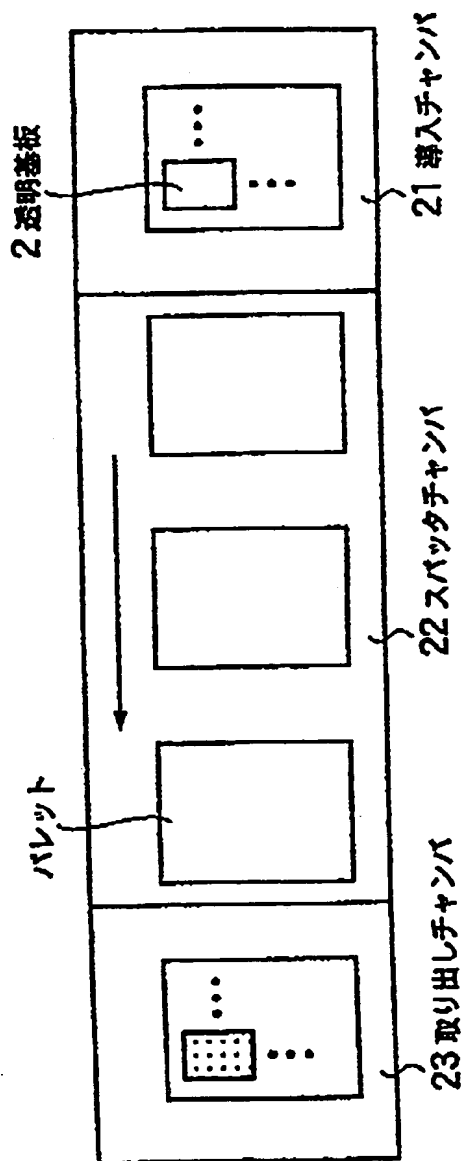
第4図



第5図

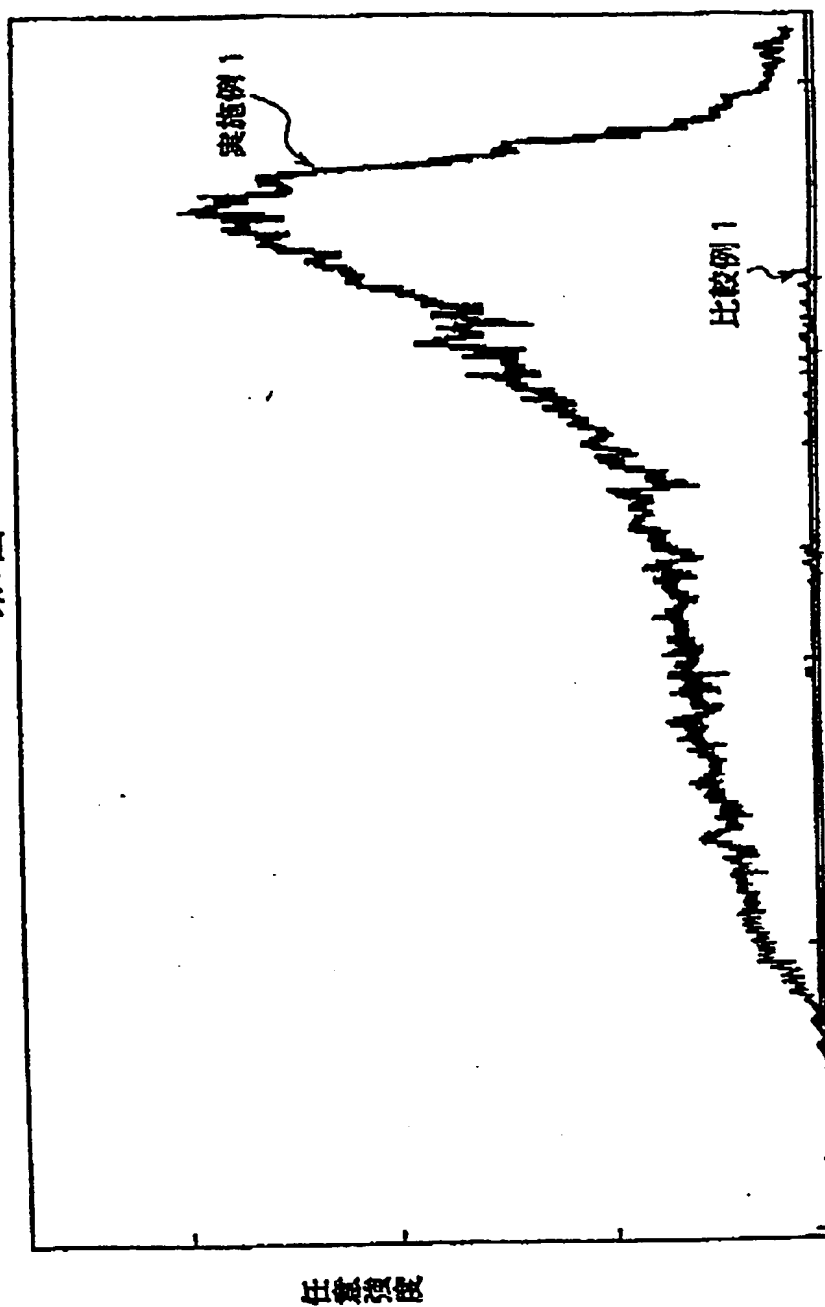


第6図

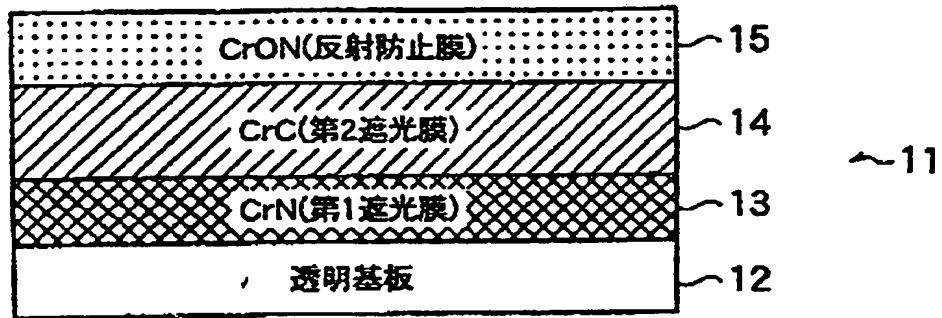


09/509472

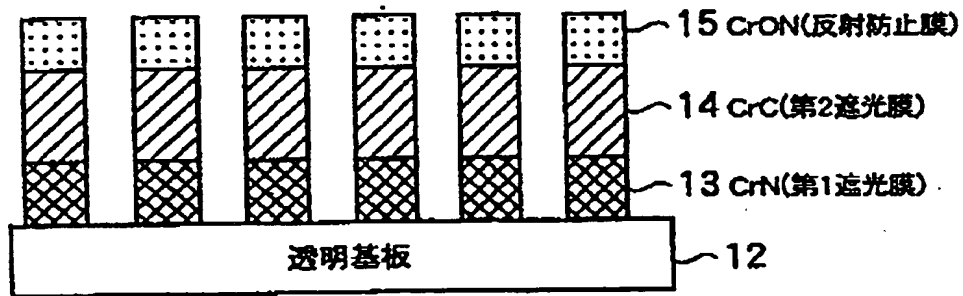
第7図



第8図



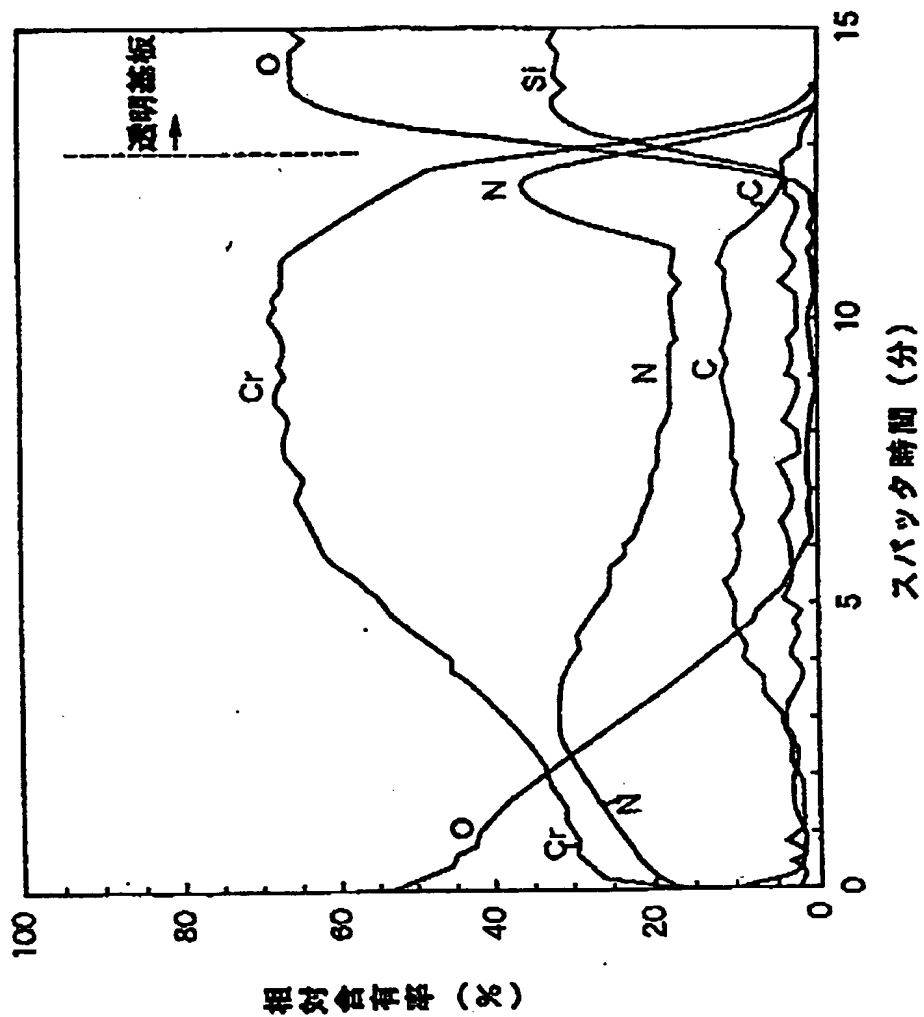
第9図



21

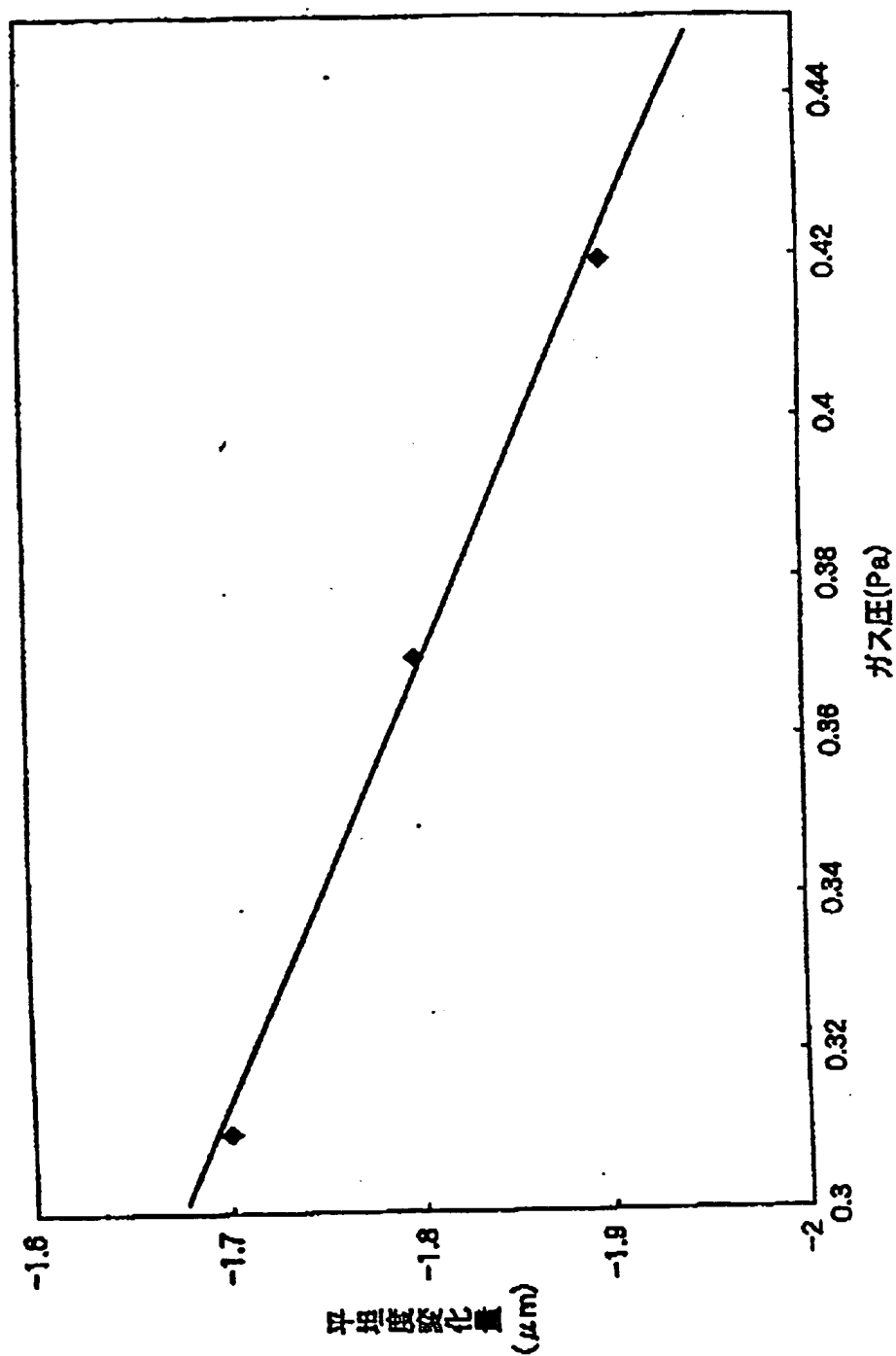
09/509472

第10図



09/509472

第11図



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>6</sup> G03F 1/08, H01L 21/027		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>6</sup> G03F 1/08, H01L 21/027		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-1999年 日本国登録実用新案公報 1994-1999年 日本国実用新案登録公報 1996-1999年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 8-225936, A (インターナショナル・ビジネスマシーンズ・コーポレーション), 3. 9月. 1996 (03. 09. 96), 【特許請求の範囲】 , 【0013】 , 【0018】 , & US, 5830332, A & EP, 724022, A	1, 2, 14~18
A	J P, 61-272746, A (旭硝子株式会社), 3. 12月. 1986 (03. 12. 86), 特許請求の範囲, 第1図及び第2図, & US, 4720442, A & EP, 203563, A	3~13, 19~26
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	05. 11. 99	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 山 鹿 勇 次 郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3273



## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 5-297570, A (凸版印刷株式会社), 12. 11月. 1993 (12. 11. 93), 【0006】, (ファミリーなし)	1~26
A	JP, 4-9847, A (ホーヤ株式会社), 14. 1月. 1992 (14. 01. 92), 特許請求の範囲, 第3図, (ファミリーなし)	5, 10
A	JP, 2-242252, A (凸版印刷株式会社), 26. 9月. 1990 (26. 09. 90), 特許請求の範囲, 第3図及び第4図, (ファミリーなし)	5, 10

EP



PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 HOY24PCT536	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/J P 99/04124	国際出願日 (日.月.年) 30.07.99	優先日 (日.月.年) 31.07.98	
出願人(氏名又は名称) ホーヤ株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

#### 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。

☒ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 3 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☒ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

## 第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

真空チャンバ内にスパッタターゲットを配置し、反応性スパッタ法により透明基板(2)上に、CrN/CrC/CrONの3層構造の薄膜(3)、(4)、(5)を形成してフォトマスクブランク(1)を得るに当たり、前記薄膜をヘリウムを含有する混合ガス雰囲気中で形成し、最も膜厚の大きいCrC薄膜の結晶粒径が3~7nmになるように混合ガス中に占めるヘリウムガス流量を制御する。これにより、低膜応力の薄膜を有し、膜質が良好で、高歩留まり且つ量産可能なフォトマスクブランクを得る。

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> G03F 1/08, H01L 21/027

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> G03F 1/08, H01L 21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年  
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 8-225936, A (インターナショナル・ビジネス・マシーンス・コーポレーション), 3. 9月. 1996 (03. 09. 96), 【特許請求の範囲】 , 【0013】 , 【0018】 , & US, 5830332, A & EP, 724022, A	1, 2, 14~18
A	J P, 61-272746, A (旭硝子株式会社) , 3. 12月. 1986 (03. 12. 86) , 特許請求の範囲, 第1図及び第2図, & US, 4720442, A & EP, 203563, A	3~13, 19~26

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 11. 99

国際調査報告の発送日

16.11.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山鹿 勇 次 郎



2M

9223

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 5-297570, A (凸版印刷株式会社), 12. 11月. 1993 (12. 11. 93), 【0006】, (ファミリーなし)	1~26
A	J P, 4-9847, A (ホーヤ株式会社), 14. 1月. 1992 (14. 01. 92), 特許請求の範囲, 第3図, (ファミリーなし)	5, 10
A	J P, 2-242252, A (凸版印刷株式会社), 26. 9月. 1990 (26. 09. 90), 特許請求の範囲, 第3図及び第4図, (ファミリーなし)	5, 10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04124

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>6</sup> G03F 1/08, H01L 21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>6</sup> G03F 1/08, H01L 21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 8-225936, A (International Business Machines Corp.), 03 September, 1996 (03.09.96), Claims; [0013], [0018], & US, 5830332, A & EP, 724022, A	1, 2, 14-18
A	JP, 61-272746, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 03 December, 1986 (03.12.86), Claims; Figs. 1 and 2, & US, 4720442, A & EP, 203563, A	3-13, 19-26
A	JP, 5-297570, A (Toppan Printing Co., Ltd.), 12 November, 1993 (12.11.93), [0006], (Family: none)	1-26
A	JP, 4-9847, A (Hooya Corp.), 14 January, 1992 (14.01.92), Claims; fig. 3, (Family: none)	5, 10
A	JP, 2-242252, A (Toppan Printing Co., Ltd.), 26 September, 1990 (26.09.90), Claims; Figs. 3 and 4, (Family: none)	5, 10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
05 November, 1999 (05.11.99)

Date of mailing of the international search report  
16 November, 1999 (16.11.99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-225936

(43)公開日 平成8年(1996)9月3日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/34			C 2 3 C 14/34	V
	14/06		14/06	F
G 0 2 B 1/10			G 0 3 F 1/08	A
G 0 3 F 1/08			H 0 1 L 21/205	
H 0 1 L 21/205			G 0 2 B 1/10	Z
審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 15 頁)				

(21)出願番号 特願平7-330046

(22)出願日 平成7年(1995)12月19日

(31)優先権主張番号 3 7 8 8 4 8

(32)優先日 1995年1月26日

(33)優先権主張国 米国 (US)

(71)出願人 390009531

インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション

INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION

アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州  
アーモンク (番地なし)

(72)発明者 サンバス・ブルジョッサマン

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ヨーク  
タウン ハイツラヴォア コート 2075

(74)代理人 弁理士 合田 潔 (外2名)

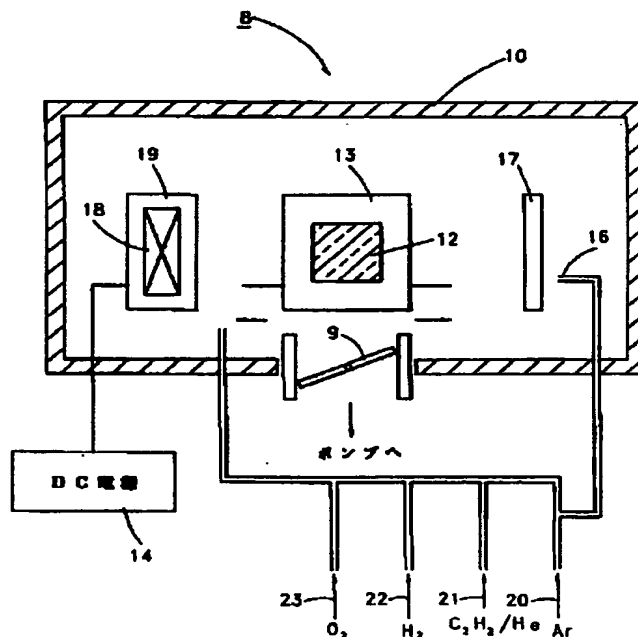
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法

(57)【要約】

【課題】 アルゴン／炭化水素／水素／酸素のプラズマから、アモルファス水素添加炭素膜を堆積する反応性スパッタリングの方法を提供する。

【解決手段】 アモルファス水素添加炭素膜は、可視領域において光学的に透明であり、UVおよびDUVの波長で、特に365nm, 248nm, 193nmの波長で部分的に吸収される。さらに、本発明により製造された膜は、アモルファスであり、硬質であり、耐引っかき性があり、エキシマレーザ・アブレーションまたは酸素反応性イオン・エッチング・プロセスでエッチング可能である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】反応性スパッタ堆積によって基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法であって、アルゴンと、水素と、酸素と、炭化水素およびヘリウムを含む反応性ガスとを含むプロセス・ガスを与える工程と、前記基板と、前記基板とグラファイト・ターゲットをアレクリーニングするイオン銃と、前記チャンバを真空排気するポンプ手段とを有する堆積チャンバを与える工程と、

前記イオン銃を介して不活性ガスを含むアレクリーニング・ガスを導入し、イオン形態で前記アレクリーニング・ガスのエネルギー・フラックスを生成し、前記アレクリーニング・ガスを用いて前記基板をアレクリーニングする工程と、

前記堆積チャンバに前記プロセス・ガスを導入し、前記グラファイト・ターゲットにDCバイアス電圧を印加し、前記基板上にアモルファス水素添加炭素膜を反応的にスパッタ堆積する工程と、を含む、基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項2】前記炭化水素は、不飽和化合物または飽和化合物である、請求項1記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項3】前記飽和炭化水素はアルカンである、請求項2記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項4】前記アルカン化合物は、メタン、エタン、プロパン、ブタンよりなる群から選択される、請求項3記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項5】前記アルカン化合物はメタンである、請求項4記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項6】前記不飽和炭化水素は、アルケンおよびアルキンよりなる群から選択される、請求項2記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項7】前記アルケンは、エテン、プロペン、イソブテン、 $\alpha$ -ブテンよりなる群から選択される、請求項6記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項8】前記アルキン化合物は、アセチレン、プロピン、1-ブチン、2-ブチンよりなる群から選択される、請求項6記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項9】前記アルキン化合物はアセチレンである、請求項8記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項10】すべての前記アルゴン、前記水素、前記酸素、前記炭化水素ガス、前記ヘリウム・ガスは、実質的に純粋である、請求項1記載の基板上にアモルファス

水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項11】すべての前記アルゴン、前記水素、前記酸素、前記炭化水素ガス、前記ヘリウム・ガスは、98.5~99.99%の純度である、請求項10記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項12】前記炭化水素ガスは、ヘリウムでかなり希釈されて希釈ガスを生成する、請求項1記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項13】前記希釈ガスは、約50~1%の炭化水素と50~99%のヘリウムとからなる請求項12記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項14】前記希釈ガスは、2%のアセチレンと98%のヘリウムとからなる、請求項12記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項15】前記プロセス・ガスは、1~100 sccmの全流量で、および1~20 mTorrの全圧で、前記チャンバ内に導入される、請求項1記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項16】前記アモルファス水素添加炭素膜を堆積する前に、アルゴン、またはアルゴンおよび酸素のプラズマまたはイオンビームにより、前記基板をアレクリーニングする、請求項1記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項17】前記アモルファス水素添加炭素膜は、水素を含むアモルファス結晶構造を堆積したものである、請求項1記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項18】前記アモルファス水素添加炭素膜は、約500~5000オングストロームの厚さを有する、請求項1記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項19】前記アモルファス水素添加炭素膜は、365 nm, 248 nm, または193 nmの波長で、0.5~10%の光透過率を有する、請求項1記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項20】前記基板は、25~400℃の範囲で予熱され、前記波長で前記基板の光透過率を調整する、請求項1記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項21】酸素プラズマ中での反応性イオン・エッチングにより、前記アモルファス水素添加炭素膜をパターンニングし、前記基板上にパターンニングされた層を形成する工程をさらに含む、請求項1記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項22】前記アモルファス水素添加炭素膜を、193 nmレーザ・アブレーション・プロセスによってパターンニングし、前記基板上にパターンニングされた層を形成する、請求項1記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。



【請求項23】基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法であって、

前記基板をアレクシーニング・ガスにさらす工程と、  
水素、酸素、ヘリウムを含むガスを与える工程と、  
グラファイト・ターゲットを与える工程と、

前記グラファイト・ターゲットに電圧を印加する工程と、

前記グラファイト・ターゲットを粒子ビームに向けて前記基板上にアモルファス水素添加炭素膜をスパッタ堆積する工程と、を含む、基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項24】スパッタ蒸着によって基板上に、ダイヤモンド・ライク炭素膜を堆積する方法であって、炭化水素およびヘリウムのガスを混合する工程と、前記基板と、炭素を含むターゲットとを有するスパッタ・チャンバを与える工程と、

前記混合ガスを前記スパッタ・チャンバへ導入して、前記基板上へダイヤモンド・ライク炭素を堆積する工程と、を含む、基板上にダイヤモンド・ライク炭素膜を堆積する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アモルファス水素添加炭素膜のスパッタ堆積方法に関する。

【0002】

【従来の技術】位相シフトマスクは、次世代のマイクロ・プロセッサおよび高密度256Mバイト～1GバイトDRAMメモリ・チップの製造において重要な役割を演じるであろう。位相マスクは、オプティカル・ツールの露光焦点深度を増大させることによって、リソグラフィの基本原則を改良するであろう。このことは、フィーチャ鋭度(feature sharpness)を犠牲にすることなく、フォトレジストに高アスペクト比のプロファイルを複写することを可能にする。位相マスクは、また、小さい(0.25 $\mu$ m)トランジスタ・ゲートを形成し、回路速度を増大させるのに用いることができる。さらに、位相をシフトさせてマスク性能を向上させることによって、製造環境におけるオプティカル・ツールの寿命が延び、かなりのコスト節約ができるであろう。

【0003】提案されているいくつかの位相マスクの中で、文献Solid State Technology, January issue, page 43 (1992)にBurn J. Linによって提案された単一層減衰シフトが、その製造の容易さの故に広く採用されている。この場合、フィーチャ・マスク・エッジで180°の位相シフトに対し5～10%の透過率を有する単一層のみが必要とされる。I-Line, 365nmでは、単一層Cr埋込みシフトが、文献Photomask Japan 1994, Japan Chapt

er of SPIE, Kanagawa Science Park, Kanagawa, Japan 1994にF. D. Kalkらによって提案されている。

【0004】また、365nmでは、許容できる性能を有するMoSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub> (モリブデン-シリコン-オキシナイトライド)の単一層が、文献Photomask Japan'94, Japan Chapter of SPIE, Kanagawa Science Park, Kanagawa, Japan 1994にSaitoらによって提案されている。

【0005】しかし、DUV (遠紫外), 248nmでは、これらのナイトライドおよびオキシナイトライド材料は、透過率が低い。したがって、単一層減衰位相シフト材料としてSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Si) 膜が、248nmで高い透過率を実現できるとして、文献SPIE's 1994 Symp. on Microlithography, San Jose, CaliforniaにS. Itoらによって提案されている。モリブデン-シリコン-オキシナイトライドおよびシリコンナイトライド-シリコン材料に関連する主な問題は、膜をエッチングするのに用いられる反応ガスがまた、石英基板をエッチングして、不所望な位相変化を生じさせることである。石英基板上に追加の膜を堆積して、RIEエッチング停止層として機能させるならば、マスクの製造においてプロセスが複雑になり費用が増大する。

【0006】埋込みシフトにおけるように、クロムオキシサイドをエッチングするのに用いられる、塩素を主成分とするガスは、信頼性が悪く制御が難しいことが知られている。また、塩素ガスおよびヘキサバレント(hexavalent)クロム化合物に関連する環境問題および安全の問題がある。

【0007】他のa-C:H膜が、A. Callegariらによる文献、J. Vac. Sci. Technol. 11, 2697 (1994)および米国出願第08/001, 374号明細書により提案されている。このような膜は、酸素プラズマ中で、あるいはエキシマレーザ・アブレーションを用いることにより、安全にエッチングされ、UVおよびDUVで位相の要件および透過率の要件を満たすことができる。これは、プロセス・パラメータを変えて膜中のダイヤモンド対グラファイト比を制御することによって、実現される。

【0008】前述したa-C:H膜は、プラズマ励起CVD (PECVD) によって堆積される。このようなプラズマは、クーロン力によって基板に引きつけられる非常に多数の粒子を生成する傾向があることが、G. S. Selwinらによって文献Appl. Phys. Lett., 57, 1990に報告されている。これは、マスクに不所望な欠陥を生じる。今日製造される光学的に暗いCrマスクは、非常に低い粒子計数、すなわち6インチ(15.24cm)平方当たり30個以下の粒子を有

している。今日、半導体産業のために製造されるすべてのマスク・ブランクは、好適な堆積方法としてスパッタリングを用いて、粒子汚染のレベルを最小にしている。

【0009】グラファイト・ターゲットからの反応性スパッタリングの方法は、文献LEYBOLD's Electronics Newsletter No. 4, 12/93, page 14に報告されている。この文献では、アルゴン／アセチレン／水素のプラズマ混合ガス内で行われる。この場合、基板にバイアスがかえられて、高い膜密度および硬度が得られる。

【0010】他の方法が、K. J. SchulzおよびF. O. Sequedaによって文献the IBM technical Disclosure Bulletin, vol. 37 No 06A, June 1994, page 423に述べられている。このプロセスは、マグネトロン・スパッタリング・ターゲットに対し、低周波(30~150KHz)を用い、堆積は、グラファイト・ターゲットからのスパッタリングおよびメタンのような炭化水素供給ガスのPECVDの両方により行われる。

【0011】上述したすべてのプロセスは、記録磁気ディスクのような磁気メモリ装置を被覆するのに最適である。a-C:H膜堆積は、最適化されて、記録磁気ヘッドおよび炭素被覆磁気ディスクとの間の低摩擦係数を達成する。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、UV(紫外線、例えばI-Line 365nm)およびDUV(遠紫外線、例えば248nmおよび193nm)減衰位相シフト・マスクを形成するのに必要な光学特性を有するa-C:H膜をスパッタリングする方法を提供することにある。この方法は、余分のコストまたはツール／プロセスの開発を必要とすることなく、マスク・ブランク産業に用いられている現在の製造ツールに容易に拡張することができる。

【0013】本発明の他の目的は、アルゴン／炭化水素／ヘリウム／水素／酸素の混合ガス(炭化水素は、好適には、ヘリウム中に希釈されたアセチレンである)中で、グラファイト・ターゲットからのスパッタリングによって、堆積を行うことにある。反応性炭化水素ガスは、大きい屈折率を実現するといったような、PECVD膜に類似の特性を有する膜を作成するのを助ける。水素および酸素は、膜透過率を増大させる働きをする。アルゴンをベースとしたスパッタリング・プロセスは、純粋なPECVDプロセスに関連した粒子汚染の問題を軽減する。

【0014】本発明のさらに他の目的は、UVおよびDUVでの膜の光学特性が最適化されて、半導体デバイスの製造に用いられる減衰位相マスクおよび普通のマスクの要件を満たす反応性スパッタリングの方法を提供する

ことにある。プロセス・ガスの化学的性質およびプロセス・パラメータは、特有に最適化されて、必要な光学特性を実現する。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の広い態様は、アモルファス水素添加炭素膜のスパッタ堆積方法である。

【0016】本発明の特定の態様は、アルゴン／炭化水素／水素／酸素のプラズマ中で、グラファイト・ターゲットからの反応性スパッタリングによって、基板上に水素添加アモルファス炭素膜を堆積することである。

【0017】特に、アルゴンと、少量の水素と、キャリア・ガスとしての水素により十分に希釈されたアセチレンと、任意の少量の酸素とを用い、基板上にa-C:H膜を堆積する。本発明により製造される膜は、光学的に透明であるが、365nm, 248nm, 193nmの波長で部分的に吸収性があり、単一層減衰位相シフト・マスクの応用には極めて有用となる。さらに、本発明によって形成された膜は、酸素反応性イオン・エッチング・プロセスまたはレーザ・アブレーション・プロセスによって、容易にエッチングされ、したがってマスク応用のパターンニングを容易にする。

【0018】本発明の他の特定の態様は、反応性スパッタリングによって、基板上にアモルファス炭素膜を堆積する方法であって、この方法は、アルゴン、水素、任意の少量の酸素、炭化水素およびヘリウム・ガスを混合する工程と、グラファイト・ターゲットと基板とを有する反応性スパッタ・チャンバを与える工程と、前記プロセス混合ガスを前記チャンバに導入する工程と、前記グラファイト・ターゲットにDCバイアス電位に加えて、プラズマを開始させ、ターゲットの反応性スパッタリングによって、基板上にa-C:H膜を堆積する工程とを含んでいる。

【0019】特に、本発明は、アルゴンと、水素と、酸素と、水素によって十分に希釈されたアセチレンとからなる混合ガスを用いて、グラファイト・ターゲットから膜を反応性スパッタすることによって、アモルファス炭素膜を堆積する方法を与える。この方法を用いることによって形成されたアモルファス炭素膜は、光学的に透明であるが、UVおよびDUVでは部分的に吸収される。特に、マスク・フィーチャ・エッジでの180°位相シフトに必要とされる膜厚に関係したUVおよびDUV透過率を、365nm, 248nm, 193nmの波長で、5~10%とすることができる。またDUVでは、1%より小さい透過率が得られ、この膜を、これらの波長で普通のフォトリソ・マスクとして使用できるようにする。可能なマスク製造のフローチャートも含まれている。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明は、グラファイト・ターゲットからの反応性スパッタリングによって、単一層減衰

7

位相シフト・マスク吸収体として用いられる高品質で硬質の水素添加アモルファス炭素膜を形成する方法に関する。本発明によって形成された膜の、UVおよびDUVにおける光学特性、およびリソグラフィック・フィーチャは、前述したシフトを埋め込むモリブデン・シリコン・オキシナイトライド、シリコンナイトライド・シリコン、およびクロムのような他の膜から得られたものより非常に優れている。したがって、本発明のアモルファス炭素膜で被覆された石英基板は、UVおよびDUV波長で用いられる減衰位相シフト・マスクの製造のためのマスク・ブランクとして非常に有用である。

【0021】図1は、本発明のアモルファス炭素膜を堆積するために用いることのできるスパッタ堆積装置8の図である。この装置は、反応チャンバ（スパッタリング・チャンバ）10を備えている。この反応チャンバは、スロットル・バルブ9を有し、このバルブは、反応チャンバを図示しない真空ポンプから分離する。グラファイト・スパッタリング・ターゲット19は、反応チャンバ10に取り付けられている。永久磁石18は、スパッタリングの際にプラズマ密度を高めるために、ターゲットの裏側に設けられている。スパッタリング・ターゲットは、DC電源14に電気的に接続されている。イオン銃17は、反応チャンバ10に取り付けられている。注入口16は、Arガスをイオン銃に流入させる。石英基板12は、サンプル・ホルダ13上に取り付けられている。石英基板12はサンプル・ホルダ（機械的駆動部）13上に取り付けられているので、サンプル・ホルダは石英基板をスパッタリング・ターゲットまたはイオン銃の前で前後に移動することができる。イオン・ビーム・クリーニングの際には、基板12は、均一なクリーニングができるようにイオン銃17の前で前後に移動される。反応性スパッタリングの際には、基板12は、均一な膜堆積ができるようにスパッタ・ターゲット19の前で前後に移動される。

【0022】また、反応チャンバ10は、種々のガスを反応チャンバ10内に導く導管20、21、22、23を備えている。例えば、予め混合された炭化水素ヘリウム混合ガス、水素ガスおよび酸素ガスは、それぞれ導管21、22、23を経て反応チャンバ10内に導かれ、一方、イオン・ビーム・クリーニングとスパッタリングのためのArガスは、導管20を介して導かれる。

【0023】本発明で用いられる炭化水素ガスは、最初はガス状であり、次にこのプロセスで用いられる反応条件でプラズマを形成することができる、どのような炭化水素化合物でもよい。炭化水素の用語は、化合物を構成する分子が、炭素原子と水素原子のみを含んでいることを意味している。本発明の一実施例によれば、飽和または不飽和炭化水素化合物を、このプロセスで用いることができる。定義によれば、飽和炭化水素化合物は、分子が単結合炭素のみを含んでいる化合物であり、一方、不

8

飽和化合物は、分子が2重または3重結合炭素を含んでいる化合物である。このプロセスで考えられている適切な炭化水素は、アルカン、アルケンおよびアルキンを含んでいる。

【0024】アルカンは、ここでは分子が炭素原子間に単結合のみを含む化合物として定義される。このプロセスで用いることができる適切なアルカンは、メタン、エタン、プロパン、ブタン等のような化合物を含んでいる。これらのアルカンの中で、メタンが最も好適である。

【0025】アルケンは、ここでは分子が2重結合炭素を含む化合物として定義される。このプロセスで用いることができるアルケン化合物は、エテン、プロペン、イソブテン、n-ブテン等のような化合物を含んでいる。

【0026】アルキン化合物は、ここでは分子が3重結合炭素を含む炭化水素として定義される。このプロセスで用いられる適切なアルキンは、アセチレン、プロピン、1-ブチン、2-ブチン等のような化合物を含んでいる。これらのアルケンの中で、アセチレンが最も好適である。

【0027】本発明の特に好適な実施例では、アモルファス炭素膜の形成に用いられる好適な反応性炭化水素ガスはアセチレンである。さらに、アセチレン/メタンのような炭化水素ガスの混合ガスを、本発明の反応性炭化水素ガスとして用いることもできることを理解すべきである。炭化水素は、混合ガスにおける炭化水素の最終濃度が1%〜約10%となるようにヘリウムで希釈するのがより好適である。炭化水素は、全混合ガスの約2%を構成するのが最も好適である。

【0028】本発明で用いられるガスは、95.5%より大きい純度を有するのが好適である。好適な実施例では、ガスは、約98.5%〜約99.99%の範囲の純度を有する。ガスは、約99.99%の純度を有するのが最も好適である。

【0029】高純度の希釈された炭化水素ガスは、反応チャンバに導入される前に、同じガス・シリンダ内で予め混合される。アルゴンガス、水素ガス、酸素ガス、および炭化水素/ヘリウム・ガスは、約1mTorr〜50mTorrのプロセス混合ガスの全圧を与えるのに十分な流量で、それらを個々の流量調節器を最初に通すことによってチャンバ内に導入される。最も有効なアモルファス炭素膜を形成するには、プロセス混合ガスの圧力が約1〜20mTorrであるのが好適である。上記の条件は、流量調節器を介して炭化水素/ヘリウム・ガスを別個に導入することによって、または所望のスパッタリング圧を与えるいかなる可能かつ安全な組合せで幾つかのガス・シリンダ内で、アルゴン、水素、酸素、炭化水素/ヘリウムを予め混合することによっても得ることができる。アルゴン、酸素、水素、炭化水素/ヘリウムの混合ガスを、個々の流量調節器を介してチャンバ内に

導入するのがより好適である。

【0030】本発明のアモルファス炭素膜で被覆される適切な基板は、プラスチック、金属、色々な種類のガラス、磁気ヘッド、電子チップ、電子回路ボード、半導体デバイス等のような素材を含んでいる。被覆される基板は、スパッタリング・チャンバ装置内に配置することができるならば、どのような形または大きさであってもよい。したがって、あらゆる大きさを有する規則的または不規則的形状の対象物を、本発明において用いることができる。基板は、半導体デバイスの製造に用いられるフォトリソグラフィ・マスクの生産において用いられる石英板またはガラス板であるのがより好適である。

【0031】基板は、スパッタ装置の反応性スパッタリング・チャンバ内の基板ホルダに取り付けられる。次に、反応性スパッタリング・チャンバは密閉され、約 $1 \times 10^{-4}$ 〜約 $1 \times 10^{-7}$  Torrの範囲の圧力になるまで真空排気される。

【0032】上述した所望の圧力範囲まで反応チャンバを真空排気した後に、基板を、25〜400℃の温度に任意に加熱することができる。基板は、全堆積プロセスを通じて、25℃の一定温度に保持するのがより好適である。

【0033】用いられる基板物質は、アモルファス炭素膜を堆積する前に、チャンバに取り付けられたイオン銃を用いて、その場イオン・ビーム・クリーニングを任意に行うことができる。本発明で用いられる適切なクリーニング技術は、水素、アルゴン、酸素、窒素またはこれらの混合物を用いたプラズマ・スパッタリングまたはイオン・ビーム・クリーニングを含んでおり、これらは、単独で、または適切な連続した組合せで実行される。

【0034】所望のポンプダウン圧に達した後に、混合ガスが、約1〜100 sccmの全流量で反応性スパッタ・チャンバに導入される。反応性混合ガス（すなわちヘリウムで希釈されたアセチレン）の流量割合が5〜100 sccmであり、スパッタリング・ガス（すなわちアルゴン）の流量が1〜100 sccmであり、水素ガスおよび任意の酸素ガスの流量が1〜10 sccmであるのがより好適である。炭化水素とヘリウムの混合ガスの流量が約21 sccmであり、アルゴン・スパッタリング・ガスの流量が約7 sccmであり、水素ガスおよび任意の酸素ガスのそれぞれの流量が約1 sccmであるのが最も好適である。炭化水素とヘリウムの混合ガスは、約1〜20 mTorrの圧力で反応チャンバ内に導入される。混合ガスが約7 mTorrの圧力で導入されるのが、本発明の他の好適な態様である。混合ガスの反応性スパッタリング・プラズマを得るためには、グラフアイト・ターゲットを、堆積プロセスを通じて、約300〜800 Vの一定DCバイアスに保持する。カソード・バイアスを、プロセスを通じて、約500 Vに保持するのが最も好適である。この電圧は、DC電源を用いる

ことによってターゲットに供給される。スパッタ・ターゲットに加えられるパワー密度は、0.8〜19.4 W/cm<sup>2</sup>である。本発明で用いられるパワー密度は、好適には、堆積プロセスを通じて、約2 W/cm<sup>2</sup>に維持される。アモルファス炭素膜は、基板上で膜の実質的に連続した被覆が得られるような速度で基板上に堆積される。特に、前述したプロセス・パラメータを用いることによって、アモルファス炭素膜は、約20〜400 オングストローム/分の速度で基板上に堆積される。基板にアモルファス炭素膜を堆積する速度は、66 オングストローム/分の速度であるのが最も好適である。

【0035】本発明によれば、基板上に堆積されたアモルファス炭素膜は、500〜5000 オングストロームの厚さである。アモルファス炭素膜被覆の厚さは、1000〜2500 オングストロームであるのがより好適である。膜の厚さおよび/または水素含有量を変えることによって、膜の透過率を変えることができることに注目すべきである。したがって、水素を含むプロセス・ガスを用いて、膜の厚さおよび/または水素含有量を単に増加または減少させることによって、所定の透過率で基板を作ることが可能である。このプロセスによって形成されたアモルファス炭素膜の好適な透過率は、約1000〜2500 オングストロームの膜厚に相当する365 nm, 248 nm, および193 nmの波長では約5〜10%の範囲である。

【0036】基板上にアモルファス炭素膜を堆積した後に、特定の応用に依存する被覆物質を、アニールまたはアニールしないことができる。アニーリングは、一般に、アルゴン/水素雰囲気中で基板を100〜400℃に加熱することを含む。アモルファス炭素膜は、アニールしないのが最も好適である。

【0037】本発明のアモルファス炭素膜は、また、非常に硬質の保護被覆を有する基板を与える。アモルファス炭素膜は、約550〜約750 nmの波長で光学的に透明であり、190〜500 nmの波長で部分的に吸収性である。

【0038】主に、本発明によって形成されたアモルファス炭素膜は、UV (365 nm) およびDUV (248 nm および193 nm) 単一層減衰位相シフト・マスクのための理想的な吸収体として用いられる。そのようなフォト・マスクは、ある限界レベルの将来の半導体チップの製造において、クロム・マスク・ブランクを置き換えるものとして用いられるであろう。これらのマスクは、光学的リソグラフィ・ツールの光学的性能を高めるであろう。

【0039】炭素フォトマスクを、高フルエンスの193 nm レーザ放射線または酸素中での反応性イオン・エッチングを用いて、レーザ・アブレートすることができる。酸素反応性イオン・エッチング (RIE) プロセスにおける炭素とフォトレジストとの間のエッチング速度

11

比は、約1:2である。これは、炭素フォトリソマスクを、従来の技術を用いてエッチングでき、パターニングできることを意味している。炭素が集束イオン・ビーム法によって堆積されるので、膜欠陥を免れるために欠陥マスクを修正することは、可能である。不透明欠陥の修正、すなわち不所望な領域からの炭素の除去は、レーザ・アブレーションによって可能である。したがって、本発明により教示される方法によって、正しい光学特性の炭素膜が作成されるので、今日存在する他のサポート処理手段により、欠陥のないマスクを作成できる。

【0040】位相シフト・マスク技術において、マスク・フィーチャ・エッジにおける干渉効果を減じ、したがってフォトリソ・プロファイルの解像度を増大させるためには、次の炭素膜厚さが要求される。

【0041】

$$d = (\lambda/2) / (n-1) \quad (1)$$

ここにdは、プロファイルメトリ (profilometry) によって測定された膜厚であり、 $\lambda$ は、イメージング・プロセスにおいて用いられる放射線波長であり、nは、その波長での膜の屈折率である。一般に、nの値は1.6~2.2の範囲にある。より一般的には、nの値はDUVで1.71~1.78である。水素がプロセスに加えられると、屈折率は減少し、膜透過率は増加する。ここで用いられるプロセスについては、UVおよびDUVで4~10%の透過率が、容易に得られる。

【0042】本発明の炭素膜は、248nmで9~11%の低反射率を有し、レジスト/マスクから反射された不所望なフレアを減少させる働きをする。

【0043】以下の例は、本発明の範囲を説明するために与えられる。これらの例は、説明のためのみに与えられるので、実施される発明は、これらに限定されるものではない。

【0044】例1

次の例は、アルゴン/水素/アセチレン/ヘリウムの混合ガス内でグラファイト・ターゲットからの反応性スパッタリングによって基板、好ましくは石英板上にアモルファス炭素膜を堆積するプロセスを説明するために与えられる。

【0045】1インチ(2.54cm)円形石英ディスク上に、5インチ(12.70cm)×5インチ(12.70cm)×0.090インチ(0.228cm)厚さの石英板上に、および6インチ(15.24cm)×6インチ(15.24cm)×0.250インチ(0.635cm)厚さの石英板上に、アモルファス炭素膜を堆積するための実験を行った。すでにプレクリーニングされた基板は、(フィルタリングされた)窒素ガスでブロー・ドライされ、図1の基板ホルダに取り付けられる前に残留微粒子が除去される。その後、反応チャンバは、約 $1 \times 10^{-6}$  Torr以下のベース圧まで真空排気される。基板は、まず、1mTorrの圧力におい

12

て500V、1mA/cm<sup>2</sup>のビーム電流密度で3分間、イオン・ビーム・クリーニングされ、石英基板への炭素膜の良好な接着を確実にした。アモルファス炭素膜は、1.94W/cm<sup>2</sup>のパワー密度および7mTorrの圧力において、それぞれ7/1/21sccmの流量比(プロセス388、表1)でアルゴン/水素/アセチレン-ヘリウムの混合ガスから堆積された。このプロセスで用いられるガスは、約99.99%よりも高い純度を有し、さらに、炭化水素/ヘリウムの混合ガスは、98%のアセチレンと2%のヘリウムとで構成されている。アモルファス炭素膜は、約66オングストローム/分の速度で基板に堆積された。プロセスは、約1600~1700オングストロームの膜厚が得られた後に停止された。

【0046】例2

次の例は、アルゴン/水素/アセチレン-ヘリウムの混合ガスでグラファイト・ターゲットからの反応性スパッタリングによって形成されたアモルファス炭素膜の光学特性を説明する。例1で説明したように被覆された基板の、この例により測定された光学特性は、1) 光学濃度OD、2) パーセント透過率T%、3) 位相角 $\phi$ 、4) 屈折率nである。光学濃度ODは、膜の透過率Tの10を底とする対数として定義される。ここに、Tは、入射光強度に対する透過光強度の比として定義される。したがって、

$$OD = \log_{10} T \quad (2)$$

および

$$T = 10^{-OD} \quad (3)$$

である。さらに、光学濃度は、下式に示すように厚さに正比例する。

【0047】

$$OD = \alpha d \quad (4)$$

ここに、 $\alpha$ は、測定される波長に依存する物質の特性である線形吸収係数である。この例における光学濃度は、IBM製Model #9420UV-可視分光光度計を用いて、900~200nmの波長範囲で測定された。代表的なスペクトルを、図2に示す。

【0048】アモルファス炭素膜の位相角は、257nmで動作する2ビーム・レーザ干渉計によって直接に測定された。このセットアップについての説明は、O. D. Doveらによる文献Proc. 12th Annual BACUS, SPIE, Sunnyvale CA, Sept. 1992に記載されている。この技術では、Arイオン・レーザから514nmで数Wの緑色光ビームを、周波数二倍器に通過させることによって、257nmで約1mWの放射線が得られる。基板での複数のスポットは、直径が約30 $\mu$ mであり、300 $\mu$ mだけ離隔されている。石英基板と、石英基板上のa-C:H被覆領域とを通るビームの光学路の差を比較することによって、直接的な位相測定値が得られた。これ

13

14

は、尖鋭なa-C:H/石英のステップを横切って2つのビームを低速で移動させることによって、行われた。このような尖鋭なステップは、標準的なフォトリソグラフィによって定められるフォトレジスト・ステンスルを経て、アモルファス炭素膜を反応性イオン・エッチングすることによって、形成された。このセットアップを用いた位相測定によるデータを、図3に示す。

【0049】石英基板上に堆積されたa-C:H膜上の位相角測定値を用いて、(1)式を書き直した下式によって、膜の屈折率 $n$ を計算した。

$$n = 1 + \lambda(\phi) / d \quad (5)$$

ここに、 $\lambda(\phi)$ は、次式によって波長の一部に変換された、測定位相角 $\phi$ (度)である。

$$\lambda(\phi) = \lambda \times (\phi / 360) \quad (6)$$

ここで用いられる種々のプロセスに対し、一般的な屈折率 $n$ の値は、1.75~1.85の範囲で変化した。 $n$ の値は、257nmで計算された。我々は、248nmでは、屈折率 $n$ はこの値からあまり変化しないものと仮定した。さらに、248nmで180°の位相を目標とする場合には、約6.5°の補正を、257nmで測定された位相に加えて、波長の差を考慮しなければならない。したがって、図3に示す例は、約186°±3°の位相を有している。

【0052】図8の表1は、前述したプロセス・パラメータおよび光学特性の概要を示している。表1には、488nmでの透過率が加えられていることに注意されたい。現在の工業プラクティスでは、マスクを通る透過光を測定することによって、この波長での欠陥に対し、マスクが検査される。これらの検査ツールが許容する、488nmでの最大の透過率は、約80%である。本発明の方法によって製造されたa-C:H膜は、この要件を満たすことは明らかである。

【0053】表1は、光学特性を、行データ形式で表している。いくつかのプロセスで、180°±5°の位相角が得られることを示している。これらの位相角は、257nmで測定された。したがって、表1の行位相角データに6.5°の修正を加えることによって、248nmでの対応する正しい位相角が得られる。位相角と厚さは正比例するので、表1で示されるプロセスに対し248nmで180°位相シフトを発生するのに必要な膜厚を計算することができる。また(4)式によれば、光学濃度ODと膜厚 $d$ とは、吸収係数 $\alpha$ を介して正比例する。したがって、180°の位相角に対応する各膜厚に対して、対応する光学密度を計算することができる。たとえば、表1のプロセス386から、1665オングストロームの全膜厚に対して、257nmで169°の位相変化を計算した。248nmでの対応する位相変化は、約176°となる。したがって、(180/17

6)×1665=1703オングストロームの膜厚は、248nmでの所望の180°位相変化を生じる。対応する光学濃度は、 $OD = (1703/1665) \times 0.99 = 1.01$ となる。(3)式を用いて、透過率は $T = 10^{-OD} = 0.098$ (9.8%)である。

【0054】表2は、(1)式を用いた、248nmでの180°位相シフトに必要な膜厚と、表1のデータから推定された対応する光学特性とを示している。したがって、適当な膜厚を選ぶことによって、プロセス混合ガスのようなプロセス・パラメータを変えて、4.7~11.2%の透過率を得ることができる。例1に説明した反応性スパッタ堆積プロセスの期間の注意深いタイミングによって、石英基板上に堆積された適当な膜厚が達成される。

【0055】例3

この例は、アモルファス炭素膜の膜特性を、どのように変更して、I-Line 365nmおよびDUV 193nmでの減衰位相シフト・マスク、および通常のマスクとして、その使用を拡張できるかを説明する。表1に説明したプロセスは、248nmで作用する減衰位相シフト・マスクに対し、最適化されている。

【0056】まず初めに、365nmで5~10%の透過率を有する膜を形成するプロセスを説明する。図4は、プロセス381の光学濃度対波長の関係を示す。365nmで、0.72の光学濃度ODが得られる。365nmでのアモルファス炭素膜の屈折率は、約14%の量だけ、257nmでの値より大きいことが、Calligariらにより文献J. Vac. Sci. Technol. 11, 2697(1994)に報告されている。したがって、プロセス381に対し、表1に示される257nmでの値から計算された屈折率は、 $n = 1.78 \times 1.14 = 2.03$ となる。(1)式を用いて、365nmで180°の位相シフトを発生させるのに必要な膜厚は、 $d = (365/2) / (2.03 - 1) = 177.2\text{nm}$ (177.2オングストローム)である。対応する光学濃度は $OD = (177.2/1650) \times 0.72 = 0.77$ である。(4)式を用いることによって、17%の対応透過率が得られる。この値は、必要とされる10%の値よりも大きい。透過率を少なくとも10%に減少させるためには、膜を、上昇温度で堆積し、または室温で堆積し、そしてアニールすることができる。あるいは上昇温度で堆積し、そしてアニールすることができる。すべてのこれらのケースにおいて、水素のロスが発生し、四方(tetrahedral)結合の量が減少し、三方(trigonal)グラファイト結合の量が増大する。このことは、10%以下の透過率の条件を満たすことのできる、光学的に暗い膜を形成する。基板堆積温度は100~300℃とするのが好適であり、およびアニール温度は100~400℃とするのが好適である。

【0057】プロセス混合ガスに水素が加えられると、高い透過率が実現されるので、表1の390に示されるプロセスを用いて、193nmでの減衰位相シフトとして用いられるアモルファス炭素膜を堆積することができる。

【0058】193nmでは、屈折率を、表1に記載されている屈折率よりも小さくすることができる。ここで、 $n=1.70$ であると仮定する。図5から、193nmでの光学濃度の推定値は、1.41である。膜厚は、1668オングストロームである。(1)式を用いて、193nmで $180^\circ$ の位相シフトを発生させるのに必要な膜厚は、 $d=(193/2)/(1.70-1)=137.9\text{nm}$ (1379オングストローム)である。対応する光学濃度は、 $OD=(1379/1668)\times 1.41=1.17$ である。(4)式を用いて、6.8%の透過率が得られる。この数値は、必要とされる5~10%の目標内にある。混合ガスに水素が用いられるならば、低い透過率が得られる。

【0059】かなり大きい透過率を必要とするならば、混合ガスに少量の酸素を加えることができる。表1のプロセス394に示されるパラメータを用いるが、1sccmの酸素ガスを加えて、堆積された膜に対する、光学濃度対波長が、また、図5に示されている(下側のカーブ)。この膜は、非常に高い光透過性を示している。CVDプロセス中に、グラファイト成分をエッチング除去することによって、酸素が低温でダイヤモンド形成を促進することが、Y. Liouらによって文献Mat. Res. Symp. Proc. Vol. 162, page 109, 1990に示されている。したがって、少量の酸素ガスをを用いた反応性スパッタリングによって堆積された炭素膜について、同じ効果が生じる。膜厚は1740オングストロームであり、推定光学濃度は1.12である。 $n=1.7$ と仮定し、上述したと同様の議論を用いて、13%の透過率が得られる。したがって、混合ガスを注意深く変えることによって、193nmで5~13%の透過率を得ることができる。

【0060】従来のフォトリソグラフィック・シャドウ・マスクでは、光学濃度が2より大きく、あるいは透過率が1%より小さいと、膜吸収が非常に大きくなる。膜厚は、2500オングストロームより小さくしなければならない。というのは、膜厚が大きいと、欠陥密度が増大し、パターン・エッジ・プロファイルが低下するからである。表1のプロセス381から、上記要件を満たす、光学濃度 $OD=(2500/1650)\times 1.37=2.08$ が得られる。したがって、DUVでは、アモルファス炭素膜を、普通の(位相シフトの無い)DUV吸収体として用いることができる。

#### 【0061】例4

この例は、前記実施例で説明したアモルファス炭素膜を用いて、どのようにして実際の減衰位相シフト・マス

クを製造できるかを説明する。

【0062】アモルファス炭素膜が、いかなる寸法とすることのできるアレクリーニングした石英板上に堆積される。より好適な石英板は、5インチ(12.7cm)平方、0.090インチ(2.28cm)厚さであり、6インチ(15.2cm)平方、0.150インチ(0.38cm)厚さであり、6インチ(15.2cm)平方、0.250インチ(0.63cm)厚さである。より好適には、基板は6インチ(15.2cm)平方、0.250インチ(0.63cm)厚さである。表2に示されたパラメータによって、膜堆積が選択される。次に、フォトレジストが、アモルファス炭素被覆石英板上にスピン塗布される。次に、フォトレジストは、レーザ書込みツールに露光され、現像される。レーザ書込みは、なんらの基板充電を生ぜず、したがってイメージ変形が避けられる。このイメージ変形は、 $a-C:H$ 膜のような電気的絶縁膜上でのレジストの電子ビーム・バターニングにとって共通の問題である。レジストをイメージした後、酸素プラズマ内で反応性イオン・エッチング(RIE)を用いて、 $a-C:H$ 膜をエッチングすることができる。石英は、エッチング停止層として機能する。レジストを除去した後、マスクが完成する。この製造プロセスを、図6に概略的に示す。石英基板60の表面62上に、本発明に従って、アモルファス炭素膜64をスパッタする。フォトレジスト66を、膜64上に堆積し、バターニングする。酸素RIEを用いて、バターニングされたフォトレジストにより、アモルファス炭素膜64内にパターンをエッチングする。フォトレジストを、位相シフト・マスク68を残して、除去する。

【0063】あるいはまた、電子ビームを用いて膜をバターニングする場合の、製造プロセスの概要を以下に説明し、図7に示す。ブランケット・アモルファス炭素膜70を、石英基板74の表面72上に堆積する。電子ビーム・バターニングは、絶縁 $a-C:H$ 膜の充電を生じるので、アモルファス炭素膜の上に、薄い金属層76(Al, Cr, Ti)を堆積する。次に、フォトレジスト78を、構造上にスピン塗布し、電子ビーム・ライタに露光させて、現像する。ウェットまたはドライのエッチングを用いて、金属膜をバターニングし(パターン80)、レジストを除去する。アモルファス炭素膜は、金属のエッチングに用いられる化学物質およびドライ・エッチング・ガスに対して非常に耐性があるので、エッチング停止層として働く。次に、金属層をエッチング・マスクとして働かせて、RIEによりアモルファス炭素膜をエッチングして、パターン82を作成する。最後に、ウェット化学エッチングによって金属層を除去し、石英基板上にバターニングされたアモルファス炭素膜を残す。このようにして、マスク84が完成される。

【0064】本発明を好適な実施例により説明したが、当業者であれば、本発明の趣旨と範囲から逸脱すること

なく、種々の変形、変更が可能である。

【0065】まとめとして、本発明の構成に関して以下の事項を開示する。

(1) 反応性スパッタ堆積によって基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法であって、アルゴンと、水素と、酸素と、炭化水素およびヘリウムを含む反応性ガスとを含むプロセス・ガスを与える工程と、前記基板と、前記基板とグラファイト・ターゲットをアレクリーニングするイオン銃と、前記チャンバを真空排気するポンプ手段とを有する堆積チャンバを与える工程と、前記イオン銃を介して不活性ガスを含むアレクリーニング・ガスを導入し、イオン形態で前記アレクリーニング・ガスのエネルギー・フラックスを生成し、前記アレクリーニング・ガスを用いて前記基板をアレクリーニングする工程と、前記堆積チャンバに前記プロセス・ガスを導入し、前記グラファイト・ターゲットにDCバイアス電圧を印加し、前記基板上にアモルファス水素添加炭素膜を反動的にスパッタ堆積する工程と、を含む、基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(2) 前記炭化水素は、不飽和化合物または飽和化合物である、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(3) 前記飽和炭化水素はアルカンである、上記(2)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(4) 前記アルカン化合物は、メタン、エタン、プロパン、ブタンよりなる群から選択される、上記(3)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(5) 前記アルカン化合物はメタンである、上記(4)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(6) 前記不飽和炭化水素は、アルケンおよびアルキンよりなる群から選択される、上記(2)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(7) 前記アルケンは、エテン、プロペン、イソブテン、n-ブテンよりなる群から選択される、上記(6)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(8) 前記アルキン化合物は、アセチレン、プロピン、1-ブチン、2-ブチンよりなる群から選択される、上記(6)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(9) 前記アルキン化合物はアセチレンである、上記(8)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(10) すべての前記アルゴン、前記水素、前記酸素、前記炭化水素ガス、前記ヘリウム・ガスは、実質的に純粋である、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(11) すべての前記アルゴン、前記水素、前記酸素、前記炭化水素ガス、前記ヘリウム・ガスは、98.5~99.99%の純度である、上記(10)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(12) 前記炭化水素ガスは、ヘリウムでかなり希釈されて希釈ガスを生成する、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(13) 前記希釈ガスは、約50~1%の炭化水素と50~99%のヘリウムとからなる上記(12)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(14) 前記希釈ガスは、2%のアセチレンと98%のヘリウムとからなる、上記(12)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(15) 前記プロセス・ガスは、1~100sccmの全流量で、および1~20mTorrの全圧で、前記チャンバ内に導入される、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(16) 前記流量は5~100sccmである、上記(15)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(17) 前記流量は約20sccmである、上記(16)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(18) 前記アルゴン・ガスの流量は、1~100sccmである、上記(15)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(19) 前記アルゴン・ガスの流量は、約7sccmである、上記(18)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(20) 前記水素ガスの流量は、0~10sccmである、上記(15)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(21) 前記水素ガスの流量は、1sccmである、上記(20)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(22) 前記酸素ガスの流量は、1~10sccmである、上記(15)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(23) 前記反応性ガスの、前記アルゴン・ガスおよび前記水素ガスに対する流量比は、20:7:1である、上記(15)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(24) 前記全流量の1%の量で加えられた酸素ガスをさらに含む、上記(23)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(25) 前記グラファイト・ターゲットは、約300~約800Vの負のDC電圧でバイアスされる、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(26) 前記グラファイト・ターゲットのDCバイアス



は、約500Vである、上記(25)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(27) 前記グラファイト・ターゲットに加えらるるDCパワー密度は、約0.8〜約20W/cm<sup>2</sup>である、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(28) 前記グラファイト・ターゲットに加えらるるDCパワー密度は、2W/cm<sup>2</sup>である、上記(27)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(29) 前記アモルファス水素添加炭素膜を堆積する前に、アルゴン、またはアルゴンおよび酸素のプラズマまたはイオンビームにより、前記基板をプレクリーンする、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(30) 前記アモルファス水素添加炭素膜は、水素を含むアモルファス結晶構造を堆積したものである、上記

(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(31) 前記アモルファス水素添加炭素膜は、約500〜5000オングストロームの厚さを有する、上記

(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(32) 前記アモルファス水素添加炭素膜は、約1000〜2500オングストロームの厚さを有する、上記

(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(33) 前記基板は、ガラス板または石英板よりなる群より選択される、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(34) 前記アモルファス水素添加炭素膜は、約20〜400オングストローム/分の速度で堆積される、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(35) 前記アモルファス水素添加炭素膜は、約65オングストローム/分の速度で堆積される、上記(34)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(36) 前記アモルファス水素添加炭素膜は、365nm, 248nm, または193nmの波長で、0.5〜10%の光透過率を有する、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(37) 前記アモルファス水素添加炭素膜は、488nmの波長で、80%より小さい光透過率を有する、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(38) 前記アモルファス水素添加炭素膜は、365nm, 248nm, または193nmの波長で、1.6〜2.2の屈折率を有する、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(39) 前記基板は、25〜400℃の範囲でプレヒートされ、前記波長で前記基板の光透過率を調整する、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(40) 光透過率を有する前記アモルファス水素添加炭素膜は、100〜400℃の温度でアニールされて、前記光透過率を調整する、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(41) 酸素プラズマ中での反応性イオン・エッチングにより、前記アモルファス水素添加炭素膜をバターニングし、前記基板上にバターニングされた層を形成する工程をさらに含む、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(42) 前記アモルファス水素添加炭素膜を、193nmレーザ・アブレーション・プロセスによってバターニングし、前記基板上にバターニングされた層を形成する、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(43) 前記アモルファス水素添加炭素膜は、365nm, 248nm, または193nmの波長で、単一層減衰位相シフト・マスクとして使用できるように、365nm, 248nm, または193nmの波長で屈折率を有する、上記(41)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(44) 前記アモルファス水素添加炭素膜の厚さおよびその屈折率は、前記アモルファス水素添加炭素膜が、365nm, 248nm, または193nmの波長で、単一層減衰位相シフト・マスクとして使用できるようなものである、上記(42)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(45) 365nm, 248nm, または193nmの波長で、前記アモルファス水素添加炭素膜の光学濃度は、前記アモルファス水素添加炭素膜が前記波長で普通のフォトリソグラフィ・マスクとして用いることができるように、1〜3の範囲にある上記(41)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(46) 365nm, 248nm, または193nmの波長で、前記アモルファス水素添加炭素膜の光学濃度は、前記アモルファス水素添加炭素膜が前記波長で普通のフォトリソグラフィ・マスクとして用いることができるように、1〜3の範囲にある上記(42)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(47) 上記(1)の方法により製造された被覆基板。

(48) 上記(39)の方法により製造された被覆基板。

(49) 上記(40)の方法により製造された被覆基板。

(50) 上記(41)の方法により製造された被覆基板。

(51) 上記(42)の方法により製造された被覆基

板。

(52) 上記(43)の方法により製造された被覆基板。

(53) 上記(44)の方法により製造された被覆基板。

(54) 上記(45)の方法により製造された被覆基板。

(55) 上記(46)の方法により製造された被覆基板。

(56) 基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法であって、前記基板をプレクリーニング・ガスにさらす工程と、水素、酸素、ヘリウムを含むガスを与える工程と、グラファイト・ターゲットを与える工程と、前記グラファイト・ターゲットに電圧を印加する工程と、前記グラファイト・ターゲットを粒子ビームに向けて前記基板上にアモルファス水素添加炭素膜をスパッタ堆積する工程と、を含む、基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(57) スパッタ蒸着によって基板上に、ダイヤモンド・ライク炭素膜を堆積する方法であって、炭化水素およびヘリウムのガスを混合する工程と、前記基板と、炭素を含むターゲットとを有するスパッタ・チャンバを与える工程と、前記混合ガスを前記スパッタ・チャンバへ導入して、前記基板上へダイヤモンド・ライク炭素を堆積する工程と、を含む、基板上にダイヤモンド・ライク炭素膜を堆積する方法。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施するのに有用なスパッタ堆積装置の概略図である。

【図2】本発明によって形成されたアモルファス炭素膜の光学濃度対波長のプロットを示す図である。

【図3】マスク変位の関数として位相角信号のプロット

を示す図である。

【図4】本発明による他のアモルファス炭素膜の光学濃度対波長のプロットを示す図である。

【図5】本発明による他のアモルファス炭素膜の光学濃度対波長のプロットを示す図である。

【図6】本発明により位相シフト・マスクを製造するためにRIEエッチングを使用するプロセスを概略的に示す図である。

【図7】本発明により位相シフト・マスクを製造するために電子ビームを使用するプロセスを概略的に示す図である。

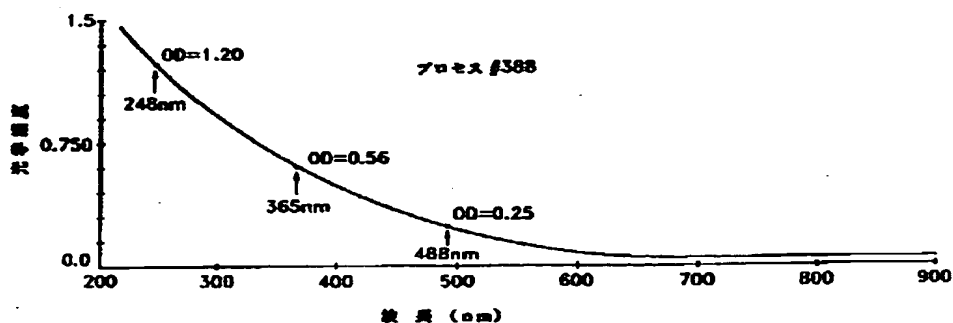
【図8】257nmの波長におけるプロセス・パラメータと光学特性の表を示す図である。

【図9】248nmの波長におけるプロセス・パラメータと光学特性の表を示す図である。

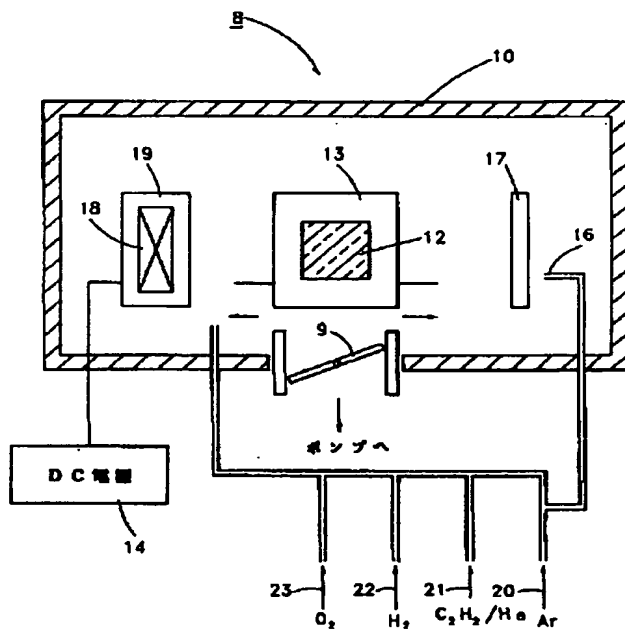
#### 【符号の説明】

- 8 スパッタ堆積装置
- 9 スロットル・バルブ
- 10 反応チャンバ
- 12 基板
- 13 サンプル・ホルダ
- 14 DC電源
- 16 注入口
- 17 イオン銃
- 18 永久磁石
- 19 スパッタリング・ターゲット
- 20, 21, 22, 23 導管
- 60, 74 石英基板
- 64, 70 アモルファス炭素膜
- 66, 78 フォトリジスト
- 68 位相シフト・マスク
- 76 金属層

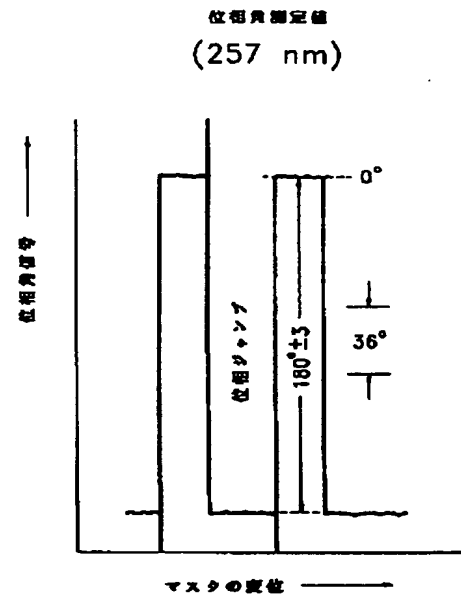
【図2】



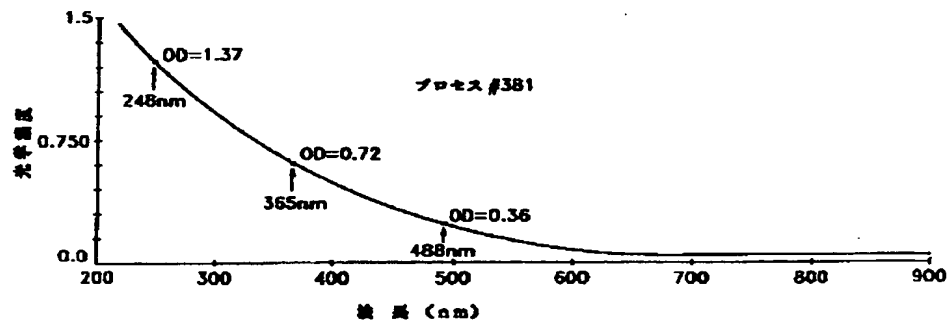
【図1】



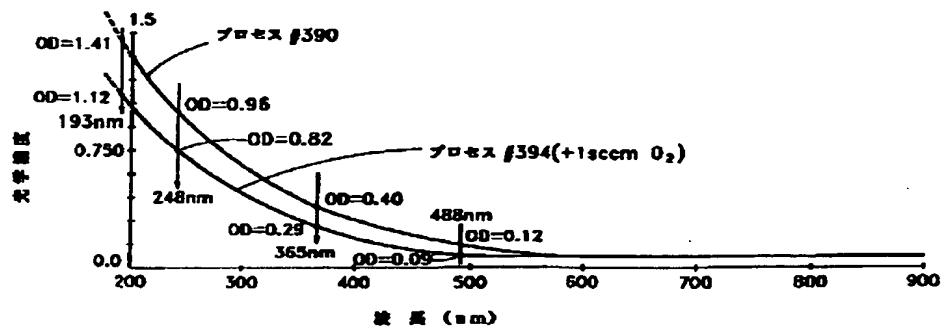
【図3】



【図4】

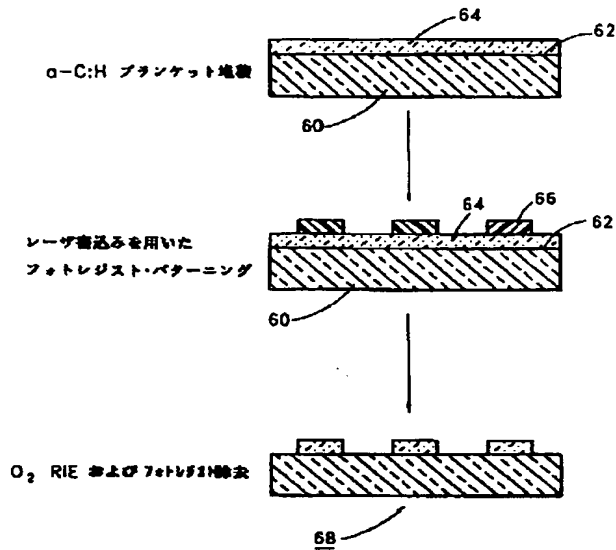


【図5】



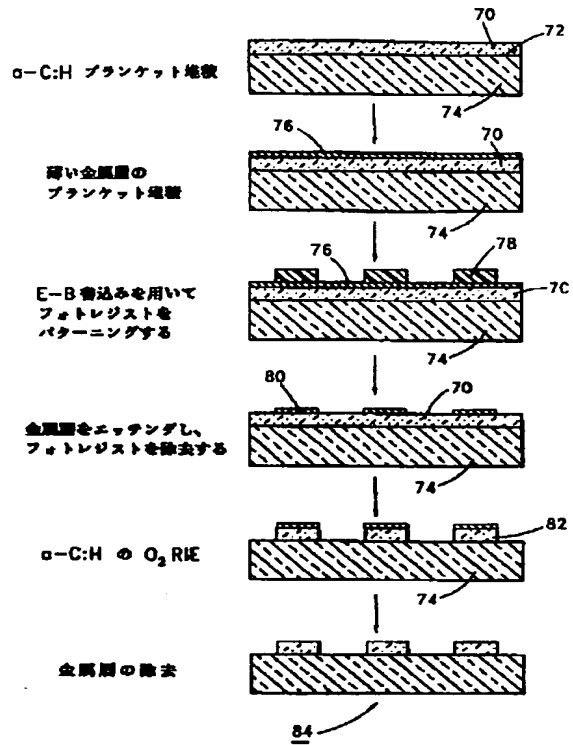
【図6】

マスク製造



【図7】

マスク製造



【図8】

表 1

257nm

温度	パワー W/cm <sup>2</sup>	圧力 mTORR	時間 MIN	Ar/H <sub>2</sub> SCCM	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -He SCCM	TX 490nm	θ 度	n	T (%)	OD	厚さ nm
370	1.94	7	30	10\5	10	71	165	1.75	9.9	1.0	1560
372	1.94	7	30	10	20	44	182	1.80	4.1	1.39	1620
376	1.94	7	30	10\1	20	50	179	1.76	4.4	1.36	1668
378	1.94	7	267	7	21	50	194	1.78	4.6	1.34	1765
381	1.94	7	267	5	15	44	181	1.78	4.3	1.37	1650
382	1.94	7	30	5\5	15	74	182	1.72	9.9	1.0	1810
383	1.94	7	30	5\3	15	64	197	1.77	7.1	1.15	1815
384	1.94	7	30	5\1	15	47	190	1.76	4.7	1.33	1768
387	1.94	8	26	7\5	21	82	160	1.70	13.8	0.86	1630
388	1.94	7	26	7\1	21	58	181	1.75	6.4	1.19	1709
389	1.94	7	26	7\2	21	66	180	1.73	7.8	1.1	1840
390	1.94	7	26	7\3	21	75	167	1.71	11	0.96	1668
394	1.94	7	30	3	20	46	210	1.79	3.5	1.46	1890

【図9】

表 2

248nm

加圧	パワー W/cm <sup>2</sup>	圧力 mTORR	Ar/H <sub>2</sub> SCCM	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -He SCCM	φ 度	n	T (%)	OD	厚さ μm
370	1.94	7	10\5	10	180	1.75	8.7	1.06	1653
372	1.94	7	10	20	180	1.80	4.7	1.33	1550
376	1.94	7	10\1	20	180	1.76	4.7	1.33	1632
378	1.94	7	7	21	180	1.78	6.2	1.21	1590
381	1.94	7	5	15	180	1.78	4.9	1.32	1590
382	1.94	7	5\5	15	180	1.72	11.2	0.95	1722
383	1.94	7	5\3	15	180	1.77	9.5	1.02	1610
384	1.94	7	5\1	15	180	1.76	5.9	1.23	1632
387	1.94	8	7\5	21	180	1.70	11.7	0.93	1771
388	1.94	7	7\1	21	180	1.75	7.1	1.15	1653
389	1.94	7	7\2	21	180	1.73	7.2	1.14	1699
390	1.94	7	7\3	21	180	1.71	10	1.0	1746
394	1.94	7	3	20	180	1.79	6.2	1.21	1570

## フロントページの続き

(72)発明者 エドワード・ディー・バビシュ  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 チャッ  
 パカ マッケッソン ヒル ロード 23

(72)発明者 アレッサンドロ・セザール・コリーガリ  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ヨーク  
 タウン ハイッハノーヴァー ストリート  
 756

(72)発明者 フュアド・エリアス・ドーニー  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 カトナ  
 ー セダー ロード 125

## ⑨ 公開特許公報(A) 平2-242252

⑤Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理 号

④公開 平成2年(1990)9月26日

G 03 F 1/14  
H 01 L 21/027

B 7428-2H

7376-5F H 01 L 21/30 3 0 1 P

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑥発明の名称 フォトマスクブランクおよびフォトマスク

⑦特 願 平1-62789

⑧出 願 平1(1989)3月15日

⑨発 明 者 村 木 明 良 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

⑩発 明 者 樋 口 庄 一 東京都台東区台東1-5-1 凸版印刷株式会社内

⑪出 願 人 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号

⑫代 理 人 弁理士 秋元 輝雄

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

フォトマスクブランクおよびフォトマスク

## 2. 特許請求の範囲

(1) クロム金属自体、または炭素、酸素、フッ素および窒素から成る群から選択された少なくとも一つの元素を含むクロム金属から成るしや光膜と反射防止膜とが順次透明基板上に形成されて成るフォトマスクブランクにおいて、炭素、酸素、フッ素および窒素のうち少なくとも一つの元素の濃度を膜表面から下地に向けて連続的に低下させて成るフォトマスクブランク。

(2) クロム金属自体、または炭素、酸素、フッ素および窒素から成る群から選択された少なくとも一つの元素を含むクロム金属から成るしや光膜と反射防止膜とが順次透明基板上にパターン形成されて成るフォトマスクにおいて、炭素、酸素、フッ素および窒素のうち少なくとも一つの元素の濃度を膜表面から下地

に向けて連続的に低下させて成るフォトマスク。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は半導体製造用のフォトマスクブランクおよびこれから製したフォトマスクに関する。

## 〔従来の技術とその課題〕

本発明の目的は、従来よりも広い波長範囲に亘って低い反射率を有するフォトマスクブランクであって、かつエッチングに際してサイドエッチングが抑制されてパターン断面の垂直化が達成されうるような、改良されたフォトマスクブランク(以下単にブランクと呼称)およびフォトマスクの提供にある。

## 〔課題を解決するための手段〕

上記の目的は本発明のブランクおよびフォトマスク、すなわち

クロム金属自体、または炭素、酸素、フッ素および窒素から成る群から選択された少なくとも

も一つ、元素を金、クロム、銀から成るしや光膜と反射防止膜とが順次連続基板上に形成されて成るフォトリソグラフィックおよびこれらを用いたフォトリソグラフィックにて、酸、酸、フッ素および窒素のうち少なくとも一つの元素の濃度を膜表面から下地に向けて連続的に低下させて成るフォトリソグラフィックおよびフォトリソグラフィック

提供により造られる。

#### 【作用】

反射防止の条件を電磁気学的基本から解説した次の論文（応用物理学選書3「薄膜」、富山県発行、頁218～220、および「薄膜工学ハンドブック」頁233、オーム社発行）によれば、不均質膜であるブランクの反射防止膜の反射率を低下させるには、下地のしや光膜から空気の屈折率まで連続的に膜層の屈折率を変化させることが必要であるとの結論になる。特に、表面の屈折率を空気の値である1に接近せしめることがポイントとなることが分かる。

効果にも寄与するはずである。」

との結論に達する。

しかし発明者等の検討によれば、単にこのような条件を設定しても所謂“ひさし”の形成は困難でないことが分かった。

これを解決する為の対策としては、膜中の元素分布を連続的に分布させればよいことが分り、これにより本発明の第二の目的であるパターン断面の垂直化が達成できることが分かった。

すなわち、本発明におけるパターン断面の垂直化は、膜中の元素の連続的分布と、膜中の電位分布を上層から下層に向けて、負に大きくすることの二つの手段の併合使用により初めて達成されるものである。

酸、酸、酸、フッ素などの添加物成分を上層高濃度にする、エッチング液中の各層の電気化学的ポテンシャルが徐々に卑になる。これにより、エッチングにより断面が露出した層が負に帯電し、したがってエッチング断面からの正イオンの導出が抑制される。であ

本発明者等はかかる知見に基づいて鋭意検討を重ねた結果、

(1) 反射防止膜を造るために、屈折率を膜の方向に連続的に変化し、不均質膜とすること

(2) 反射率をより低くするたに、膜表面の屈折率を空気の屈折率である1.0に近づけるための具体的手段として、酸、酸、フッ素および酸のうち少なくとも一つ、特に酸と酸の濃度を表面において可能な限り高めること

により、本発明の第一の目的である低反射率が達成できることを見出した。

一方、等方性エッチングによるパターン断面に発生する反射防止膜の“ひさし”の程度は、膜中の電位分布により決定されと考えられ、このモデルからパターン断面の垂直化を達成するためには、

「膜中の電位分布を上層から下層に向けて、負に大きくする。これはサイドエッチングの抑制

る。このことはサイドエッチングの抑制を意味する。該機構を発現させるための層構造が、上記したような本発明が提案する元素分布であり、電気化学的ポテンシャルを下層に卑で、かつ屈折率を連続的に変化させる。このようにして本発明のフォトリソグラフィックによれば、より広い波長に亘って、低い反射率が実現できると同時に、サイドエッチングを抑制しパターン断面の垂直化（オーバーエッチレートの抑制）が達成できる。当然ながら低反射率の達成は、ハレーション防止による高解像度を意味するものである。

#### 【実施例】

次に実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は該実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例

上記の元素分布を連続的に変化させる具体的な方法の一つを例示して説明する。

ブランクの成膜には、直流マグネトロンスパッタリング法を採用した。この場合、日電アネ

ルペロインラインスペクトリウム装置(LC-303型)を用い、通 用されるターゲットサイズ20"×8"の長方形ターゲット2 に代えて20"×2"と細かいターゲット8 を使用し、それらを逐次して配置した装置を用いた。マグネトロンスペクトリウム法では、ターゲットの下に電石を挿入するため、ターゲット形状に沿ってアーチ状に高い密度のプラズマが形成されるが、電圧に従ってこの上にガラス透明基板を通過させて膜を形成した。

第1図および第2図に見られるように、本実施例ではターゲットの多分割化により一つ一つのターゲットの放電電流を制御できるようにした。かくすることにより次のことが実現された。

すなわち、反応性スペクトリウムを行う場合、例えばアルゴン中に窒素、酸素を混合したガス中で直流マグネトロンスペクトリウムを行う場合、その電流値により膜中の窒素/酸素濃度比が変化する。これは放電色の変化にも現われ

それらの色は、青からピンクに連続的に変化していた。

基板をのせたトレイの走行速度は150mm/分であった。

成膜された膜の膜厚は1100Åであり、元素分布は、オーグエ電子分光分析によれば第3図のようであった。

また、本実施例により得られたブランクの膜層中の元素濃度の分布と屈折率との関係は第4図のようであった。窒素と酸素濃度の連続的低下により、表面屈折率が1.0に近く、下方に向かってクロムの屈折率に収斂していくことが分かる。

さらに、本実施例により得られたブランクはエッチング断面が垂直で、しかも表面反射率は435nmにおいて5%程度のものが得られた。

#### 【発明の効果】

本発明により、広い波長範囲に亘って従来よりも低い表面反射率を有し、かつエッチング断面が垂直な改良フォトリソマスクブランクおよび改

る で、プラズマ 発光をスペクトル分析してムターすることによって制御が可能になる。

例えば、一定 ガス組成 場合、電流値を上げると、クロム 場合青色になる。小さな電流値ではピンク色になる。その中間は連続的に変化するが、中心は白色になる。青色の場合、膜中の窒素濃度が多くなり、酸素は著しく低下する。ピンクの場合、殆ど酸素になり、窒素は僅かしか膜中に入らない。白色ではその中間である。本発明の層構成は該方法を用いて実現したものである。

第2図において、1のターゲットから8に向かって電流を小さくしていった。通常のスペクトリウム法との違いは該点と、しかも一回通すことによりブランクができ、生産性が向上する。

具体的には、1のターゲットに1.5A、2に1A、3に0.8A、4に0.6A、5に0.4A、6に0.2Aの電流を流して放電させた。放電色はターゲット1、2が青色、3、4が白色、5、6がピンクであった。

良フォトリソマスクが提供される。

#### 4. 図面の簡単な説明

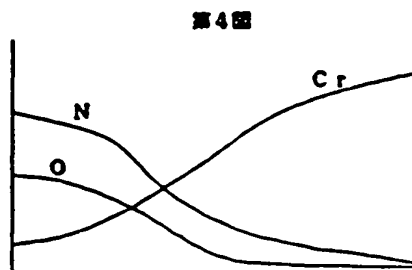
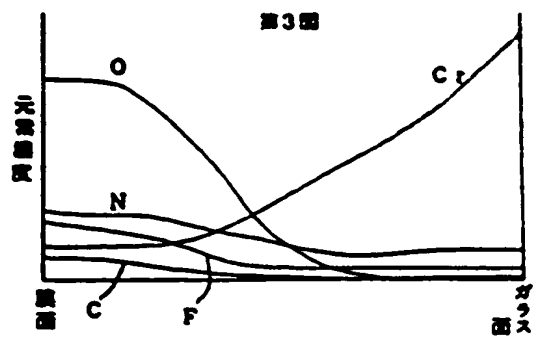
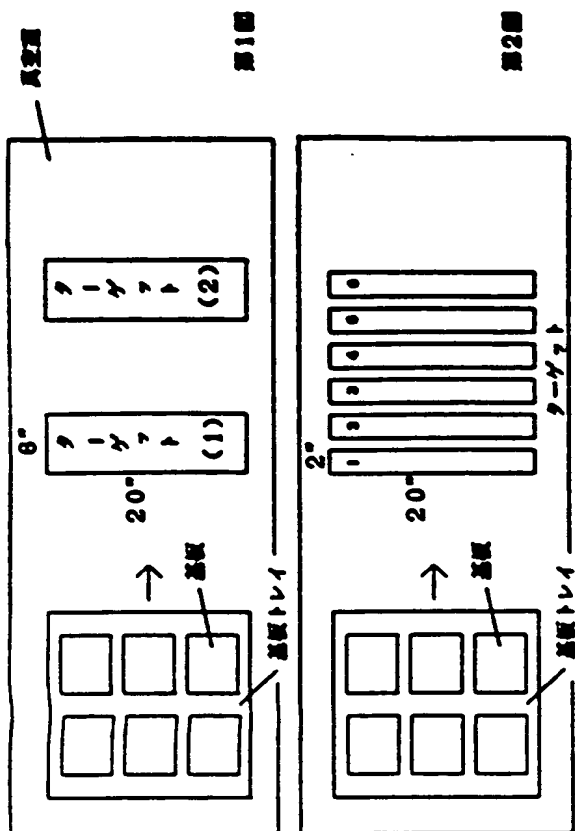
第1図は通常の直流マグネトロンスペクトリウム法の装置の配置を示す説明図、第2図は本発明の実施例において使用した直流マグネトロンスペクトリウム法の装置の配置を示す説明図、第3図は本発明の実施例において得られたブランクの膜中の元素分布を示す説明図、第4図は、本発明の実施例により得られたフォトリソマスクブランクおよびフォトリソマスクを構成する金属膜層中の元素分布と屈折率分布との関係を示す説明図である。

特許出願人 凸版印刷株式会社

代理人 秋 元 輝

図 秋 元 不 二





図折率  
1. 0に近い → Crに近い  
電気化学的ポテンシャル  
貴 → 卑

日本国特許庁(JP) ①特許出願公開  
公開特許公報(A) 昭61-272746

④Int.Cl.<sup>4</sup>  
G 03 F 1/00  
H 01 L 21/30

識別記号 庁内整理号  
GCA V-7204-2H  
Z-7376-5F

③公開 昭和61年(1986)12月3日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑤発明の名称 フォトマスクブランクおよびフォトマスク

⑥特 願 昭60-113124

⑥出 願 昭60(1985)5月28日

⑦発 明 者 新 開 紀 彦 神奈川県中郡二宮町富士見ヶ丘1-26-19  
⑦発 明 者 原 納 猛 横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1  
⑦発 明 者 金 沢 純 悦 横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1  
⑦発 明 者 齊 野 高 志 横浜市鶴見区下末吉6-11-3  
⑧出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
⑧代 理 人 弁理士 元橋 賢治 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

フォトマスクブランクおよびフォトマスク

2. 特許請求の範囲

- (1) 透明基板上に窒素を含むクロム層からなる下地膜を形成し、その上に窒素および炭素、または窒素および酸素を含むクロム還元膜を設け、さらにその上に窒素を含む酸化クロムからなる反射防止膜を形成したことを特徴とするフォトマスクブランク。
- (2) 上記下地膜およびクロム還元膜のそれぞれの膜中の窒素含有量が原子比で25%以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のフォトマスクブランク。
- (3) 上記クロム還元膜の膜中に炭素が原子比で5~30%含まれていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のフォトマスクブランク。
- (4) 上記反射防止膜の膜中に窒素が原子比で25

~40%含む酸化クロムからなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のフォトマスクブランク。

- (5) 上記下地膜の膜厚が50~300Åであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のフォトマスクブランク。

- (6) 透明基板上に窒素を含むクロム層からなる下地膜を形成し、その上に窒素および炭素、または窒素および酸素を含むクロム還元膜を設け、さらにその上に窒素を含む酸化クロムからなる反射防止膜を形成したフォトマスクブランクの上記下地膜、クロム還元膜及び反射防止膜とをパターンニングしたことを特徴とするフォトマスク。

- (7) 上記下地膜およびクロム還元膜のそれぞれの膜中の窒素含有量が原子比で25%以上であることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載のフォトマスク。

- (8) 上記クロム還元膜の膜中に炭素が原子比で5~30%含まれていることを特徴とする特許

組成 絶縁部も電絶電のフォトマスク。

(9) 上記反射膜を膜の面中に密度が厚さ比で25～40% 酸化クロムからなることを特徴とする特許請求の範囲部も電絶電のフォトマスク。

(10) 上記下地膜の厚さが50～300Åであることを特徴とする特許請求の範囲部も電絶電のフォトマスク。

### 3. 発明の詳述を説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、半導体製造などに用いられるフォトマスクブランタおよびフォトマスクに関するものである。

#### 〔従来の技術〕

ICやLSIなどの半導体製造では、絶縁膜を絶縁層としてシリコンウエハー上に形成するために、紫外線あるいは電子線リソグラフィ技術により高解像度のハードマスクプレートとしてクロム膜を形成したフォトマスクを用いて露光の製造を行っている。一般にかかるフォトマス

クとして、絶縁基板上に 絶縁クロム膜を形成した 露光タイプのもの、あるいは、半導体タイプのフォトマスクは波長反射率が高いので、反射率を下げるために酸化クロムの膜を被着して反射防止を行った二層膜タイプのものが用いられている。

このようなフォトマスクブランタが半導体露光装置用のフォトマスクに使用されるに際しては、フォトマスクブランタのクロム膜層の上に元あるいは電子線で露光するレジスト層を塗布した後、所定のパターンを露光装置で露光し、レジストの現像処理が行われ、露出したクロム膜層部をエッチングして所望のパターンを得る。したがって、マスク材としてのクロム膜層は、微細パターン形成可能を要したエッチング特性が要求される。

また、マスク材としてクロム膜層は、光学的特性、エッチング特性の他、耐久性、特に微細な露光装置に対する化学的耐久性や、クロム膜層とガラス基板との付着性などが重要で

ある。クロム膜層中に窒素成分を導入すると、化学的耐久性は向上する。しかし、熱膨張係数などに代表される微細現像に対してはある一定以上の含有量が必要である。また、クロム膜層中に窒素成分を導入すると、エッチング速度は減少するが、化学的耐久性を低下させ、しかもガラス基板との付着性も悪くなるという欠点がある。さらに反射防止膜としての酸化クロム膜については、一般に露光部のクロム膜よりエッチング速度が遅く、例えば、第4図に示す如くパターンの断面形状において、ひさし状の突起（オーバーハング）50が生じ、微細パターンの精度を悪くするという欠点がある。すなわち、オーバーハングが200～300Åの厚みでパターンエッジに突き出ていると、非常に欠け易く、マスク製造時あるいは使用時に露光装置においてパターン周囲に不連続な凹みや虫くい状のエッジを生じ、パターンの精度を悪くする。またマスクパターン周囲にオーバーハングを生じることは微視的にはパターンエッジの

光学的特性に均一性がつき、転写時の寸法精度が露光条件の影響を受け易くなるという欠点にもなる。このような欠点を解消するため酸化クロム膜中に窒素を導入する方法（特開昭57-104141号公報参照）が提案されているが、その膜の成分比は、オーバーハング量の点でまだ十分でなく、更に改良が望まれている。

#### 〔発明の解決しようとする問題点〕

本発明の目的は、従来技術が有していた前述の欠点を解消しようとするものである。すなわち、ガラス基板とクロム膜との付着性の向上、及び微細な露光装置に対する化学的耐久性の改良をはかり、また微細なゴミがレジスト層に付着した場合でも、それに起因するクロム膜残りをきわめて少なくし、さらに、エッチングによるオーバーハングの発生を極力おさえ、しかも低反射性を持たせることを目的とするものである。本発明では、以上のような改良を加えた耐久性のある、そしてエッチング特性の良い新規なフォトマスクブランタおよびフォトマ

マスクを提供する。

【問題点を解決するための手段】

本発明は、前述の改良点を實現すべくなされたものであり、第1の発明の要旨は透明基板上に窒素を含むクロム薄膜からなる下地膜を形成し、その上に窒素および炭素、または窒素および酸素を含むクロム遮光膜を設け、さらにその上に窒素を含む酸化クロムからなる反射防止膜を形成したことを特徴とするフォトリソグラフィ用マスクブランクに関するものであり、又、第2の発明の要旨は透明基板上に窒素を含むクロム薄膜からなる下地膜を形成し、その上に窒素および炭素、または窒素および酸素を含むクロム遮光膜を設け、さらにその上に窒素を含む酸化クロムからなる反射防止膜を形成したフォトリソグラフィ用マスクブランクの上記下地膜、クロム遮光膜及び反射防止膜とをパターニングしたことを特徴とするフォトリソグラフィ用マスクに関するものである。

以下、本発明をさらに詳細に説明する。第1図は本発明のフォトリソグラフィ用マスクブランクの断面構造

ガラス基板との付着力が低下し、また、炭素含有クロム膜は洗浄液として用いられる強酸に対する耐久性が劣る。一方、本発明においては第1図に示す如く、ガラス基板との付着力が強く、しかも化学的耐久性に優れた窒素含有クロム膜を透明基板1と窒素および炭素、または窒素および酸素を含むクロム遮光膜の間に設ける。本発明において、さらに好ましい態様は下地膜および遮光膜の窒素含有量を原子比で25%以上とすることにより、前述した点が特に効果的に達成できるものである。すなわち、本発明に於ては、下地膜としてクロムと窒素からなる膜組成で本発明の目的とするところは十分達成でき、この時の窒素含有量は原子比で25%以上、好ましくは25~50%、特に30~50%とすることが化学的耐久性を十分満足させるためには望ましい。クロム及び窒素の2元素からなるクロム膜では、窒素は50%含有されていれば十分であり、その含有量を超える窒素はクロム原子との結合に関与せず、にその重要性は見当ら

を示す概略図であり、第2図は本発明のフォトリソグラフィ用マスクの断面構造を示す概略図である。また、第3図は従来のフォトリソグラフィ用マスクの断面構造を示す概略図である。図中、番号1はガラス等の透明基板、2は窒素を含むクロム薄膜からなる下地膜、3は窒素および炭素、又は窒素および酸素を含むクロム遮光膜、4は窒素を含む酸化クロム膜からなる反射防止膜、5はフォトリソグラフィ用マスクブランク、6はフォトリソグラフィ用マスク、7はパターニングされたフォトリソグラフィ用マスクの膜の除去部分を示す。

従来使用されているフォトリソグラフィ用マスクブランクの基本的構成は、例えば第3図に示す如く、透明基板としてのガラス基板1の上に第一層として形成されたクロム遮光膜3、さらにその上に形成された反射防止としての酸化クロム膜から成っている。ここでガラス基板面に接しているクロム遮光膜3には、過剰エッチング時に起るパターン縮幅のほそり(サイド・エッチ量)を極力おさえるために炭素成分が導入されている。しかしその反面、炭素を含有させたために

ない。二元素系の膜組成を $\text{Cr}_x\text{N}_y$ の形で表現すれば、下地膜2の窒素含有量は $x$ 値で0.33~1.0、特に $x$ 値が0.43~1.0が望ましいと言い換えることができる。また、下地膜の上に形成されるクロム遮光膜3に対しては、窒素含有量は原子比で25%以上、好ましくは25~50%、特に30~50%であることが化学的耐久性を十分満足させるためには望ましい。特にクロム遮光膜3が窒素、炭素およびクロムの三元素からなる膜に対しては、窒素だけでなく、炭素の含有量もエッチング性能の面から重要である。炭素の及ぼす効果は、得られる膜の構造上有意な変化を伴なう場合を除いては、その含有量が増加するほどエッチング速度は低下する。ただし、この場合のエッチャントは、通常ウェットエッチングに用いられる硝酸第二セリウムアンモニウムと過塩素酸、および純水とを所定の濃度になるよう混合せしめた水溶液である。特に本発明では、フォトリソグラフィ用マスクとして所望されるマスク材のエッチング特性(エッチング速度、サイド・エッチ

ンゲルなど)を満足させるための炭素の含有量には適正範囲があることを見出した。即ち、クロム還元膜中に含まれる炭素の量は、原子比で変わると、5~30%である。したがって、Cr、BおよびCの三元系からなるクロム還元膜3に対し、本発明の目的を十分達成せしめる組成比は $Cr:B:C$ の形で表現すると、 $X$ は $0.30 < X < 1.00$ の範囲で、 $Y$ は $0.07 < Y < 0.07$ である。ただし、 $X$ 、 $Y$ の範囲において、それぞれの最小値は0.30、および0.07に対しては前者が化学的耐久性、後者がエッチング速度の適正値からそれぞれ限定されうるものであるが、最大値すなわち、 $X=1.00$ 、かつ $Y=0.07$ に対しては、成膜条件次第で窒素や炭素を過剰に含有させることは可能であるが、マスク材としての性能上、特に重要な点は見出せなかったもので、前記の如く $X < 1.00$ 、 $Y < 0.07$ としたものであり、例えば $X=1.05$ 、または $Y=0.70$ などのように若干の過剰量が含まれるものに対し、厳しく制限されるものではない。以上はクロム還元膜につい

し、反射率を低くおさえるためには25~35%とすることが望ましい。なお、反射防止膜中のクロムの量は原子比で40~55%の範囲が、また、炭素の量は原子比で25~40%の範囲が適当である。窒素の量が25%より少ないと、エッチング速度が遅くならず、オーバーハングが生じて好ましくなく、また40%より多いと反射防止性能が低下し、好ましくない。すなわち、低反射性を得るためにはクロム窒素酸化物膜中の炭素の含有量が重要な役割を果たし、炭素を25%より少なくすると低反射性が失われるので、窒素の含有量を40%よりも増やすのは得策でない。

本発明における各層の厚みは、下地膜においては、サイド・エッチング量を極力おさえるため、50~300Å程度の範囲が好ましい。またクロム還元膜の厚みとしては、還元性、エッチング特性、耐酸性などの点から500~1500Å程度の範囲が好ましい。さらに反射防止層の厚みは通常200~500Åの範囲にあるのが適当である。又、透明基板としては、光の透明度が高

て炭素と窒素を含むクロム膜について述べたが、炭素にかえて酸素を導入しても同様の効果を得ることができる。すなわち、酸素のクロム還元膜中の含有量を増加させると、エッチング速度は減少し、化学的耐久性、に酸蝕に対する耐久性が低下することなど炭素の挙動と類似している。したがって、酸素の他に窒素を加えることにより、エッチング特性及び化学的耐久性を満足する適正な組成域のあることを見出した。故Cr、B、Nを含むクロム還元膜3に於て窒素含有量は原子比で25~50%、特に30~50%とすることが好ましく、酸素含有量は原子比で1~25%であることが望ましい。

なお、上記した下地膜及び還元膜には10%以下のその他の成分、例えば酸素などが含まれていても良い。

さらに、本発明における反射防止層4はクロムの窒素酸化物膜が使用される。この膜中に含まれる窒素の量は原子比で25%以上、好ましくは25~40%、特にオーバーハングを極力少なく

く、表面が平滑で且つ平坦なアルミノシリケート系、ボロシリケート系のガラス、石英ガラス、ソーダ・ライムシリケートガラス、又はサファイヤなどからなる基板が使用される。かかる基板の厚みは、通常1~5mm程度である。

本発明における、窒素、炭素、酸素あるいは酸素を含んだクロム膜を形成する方法としては、金属クロムとクロム窒化物、クロム炭化物、クロム酸化物あるいはクロム酸化物の粉末を混合して焼結したターゲットを用いてスパッタリング法によって成膜する方法、あるいは窒素ガス、メタンガス、酸素ガスあるいはジボランガスをアルゴンガスに混合したガスと金属クロムターゲットを用いた反応性スパッタリング法により成膜する方法を代表的な例として挙げることができる。なお、クロム膜中への各元素の導入量はターゲットの組成比、あるいはガス混合比、およびスパッタガス導入量を変えることによって調整することができる。

## 【実施例】

十分に表面を研磨した低膨張性アルミノシリケートガラス基板(5inch×5inch、板厚、2.3mm)に表1に示すようなスパッタガスを導入し、金属タロムターゲットを用いて、サンプルを試作した。なお、サンプル2では金属タロムターゲットのかわりに金属タロムと酸化タロムの粉末をCr:Bが原子比で 9:1 となるように混合し、焼結して作ったターゲットを用いた。表1には各サンプルの膜組成、耐酸性、付着力およびオーバーハングの測定値を示す。又、スパッターは表1に示す反応ガス組成比にArガスを適当量混合したガスを用いた。

耐酸性は、120℃濃硫酸に120分浸漬し、膜が溶解したかどうかで判定した。付着力については新東科学工業引張試験器(HSIDON-10)を用い砂紙シグムを取りつけてこすり、こすった跡の膜はがれ状況から比較を行った。オーバーハングについては、各サンプルを周知のフォトリソグラフィー法により、パターンニングし、線幅

2μm の線状パターンを形成した。用いたフォトリソストは東京応化工業純製 OFPR-800 でレジスト膜厚は 0.5μmとした。エッチング液は、硝酸第二セリウムアンモニウム185gに70%の過塩素酸43ccを加え、さらに純水を加えて1000ccにしたものを用いた。液温は23℃とし、エッチング時間は各サンプルのジャストエッチング時間の30%増しとした。このようにして作成したマスクを切磨し、2μm 幅のクロム膜断面を高解像度の走査型電子顕微鏡(FESEM)を用いて観察し、オーバーハング量を測定した。

表1の結果からわかるように、まず下地膜については、サンプル1とサンプル5の比較から、従来品の炭素を含むものより、付着力、耐酸性ともに下地膜のある方が優れている。サンプル4との比較では、高光膜に若干窒素が含まれるため、付着力に増加の傾向が見られるが、耐酸性は依然として十分でない。高光膜については、更に窒素を30%程度含ませると耐酸性は向上し、サンプル1とサンプル2の比較か

ら、窒素と炭素を含ませた場合でも窒素と炭素を含ませた場合と同様の結果の得られることがわかる。反射防止膜については、サンプル1、サンプル3、サンプル4およびサンプル5との比較から、膜中の窒素の多いほどオーバーハング量は少なく、原子比で30%程度であればほとんどオーバーハングのない状態となっている。

以上のように、本発明より、従来品に対し、下地膜を設けることによって機械的耐久性および化学的耐久性の向上がはかれ、また高光膜および上層膜の膜成分を限定することによってパターンニング特性が良く、かつ化学的耐久性に優れたフォトマスクブランクおよびフォトマスクを提供することができる。

表 1

		反応ガス組成比		不活性ガス	膜組成 (at%)					1) 耐酸性	2) 付着力	オーバーハング ( $\mu\text{m}$ )
		$\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{O}_3)$	$\text{Cl}_2/(\text{O}_2+\text{O}_3)$		Cr	H	O	C	S			
サンプル 1 (本発明)	下地膜	1.0	—	Ar	68	34	—	—	—	○	○	< 0.02 (第5図参照)
	透光膜	1.0	0.2		54	39	—	16	—	○		
	反射防止膜	0.35	—		48	31	29	—	—	○		
サンプル 2 (本発明)	下地膜	1.0	—	Ar	68	34	—	—	—	○	○	< 0.02 (第5図参照)
	透光膜 <sup>3)</sup>	1.0	—		61	29	—	—	15	○		
	反射防止膜	0.35	—		49	31	28	—	—	○		
サンプル 3	下地膜	1.0	—	Ar	68	34	—	—	—	○	○	0.10
	透光膜	1.0	0.2		54	39	—	16	—	○		
	反射防止膜	0.82	—		48	19	44	—	—	○		
サンプル 4 (従来タイプ 1)	透光膜	1.0	0.25	Ar	69	16	—	15	—	×	△	0.13 (第6図参照)
	反射防止膜	0.79	—		51	3	48	—	—	○		
サンプル 5 (従来タイプ 2)	透光膜	—	1.0	Ar	79	—	—	21	—	×	×	0.15 (第6図参照)
	反射防止膜	0.78	—		51	3	48	—	—	○		

1) 120℃の濃硫酸に120分浸漬。膜が溶解した場合：×、溶解しない場合：○

2) 剥しゴム(5mmφ)に荷重300gをかけ、50mm/分の速さで10回くり返しこする。膜はがれの場合：×、数部のピンホール発生：△、膜はがれなし：○

3) ターゲットは Cr:S=9:1のものを使用

## 【発明の効果】

以上の様に本発明によれば、透光膜として窒素及び炭素、又は窒素及び酸素を含むクロム透光膜を用い、又透明基板とクロム透光膜との間に窒素を含むクロム薄膜からなる下地膜を介在させることにより優れた光学的特性と機械的特性と化学的耐久性とを有するフォトリソグラフィ用マスクブランケット及びフォトリソグラフィ用マスクを得ることができた。特に、各膜の膜構成において窒素の含有量を各層を通じて20～50%とすることにより、特に優れた化学的耐久性を有するフォトリソグラフィ用マスクブランケット及びフォトリソグラフィ用マスクを得ることができた。又、上記構成とすることによりガラス基板に対するクロム透光膜の付着力を増加させることができた。又、本発明のフォトリソグラフィ用マスクブランケットはパターニングのためのエッチング時におけるクロム残りを少なくすることができるとともに、更にエッチングの最終段階は、エッチング速度の速い窒素を含むクロム薄膜からなる下地膜であるため、エッチングの終点の判別が容易にでき

るという効果も同時に生ずるものである。

又、本発明によれば、酸化クロムからなる反射防止膜に窒素成分を含ませることで、特に原子比で、25～40%の窒素を含ませることにより、オーバーハング量を著しく小さくすることが可能である。したがってこのような膜組成を用いれば高精度のパターンを形成することが可能であり、超LSI用のフォトリソグラフィ用マスクなどの高品位なフォトリソグラフィ用マスクの提供を可能にする。

又、本発明によれば、クロム透光膜中に窒素成分を含ませることで、特に原子比で25～50%の窒素を含ませることで耐酸性を著しく向上させ、ほとんど溶解しないようにすることができ、このような耐酸性の高いクロム膜をフォトリソグラフィ用マスクブランケットあるいはフォトリソグラフィ用マスクのクロム透光膜として用いると、空気中の塵埃や、ハンドリング中に発生する汚れなどがついていても、強酸による洗浄が可能で、くり返し洗浄しても膜がほとんど侵されないため、有利である。特にシリコン・ウェハーの露光工程においてはフォ

トマスクの汚れる頻度が高く 高価な高精細度の高いマスクパターンを維持する上で有用といえる。

上記した様に、本発明によれば、フォトマスクブランクとして、又フォトマスクとして要求される種々の性能を併せて持つ優れたフォトマスク及びフォトマスクブランクを提供することができる。

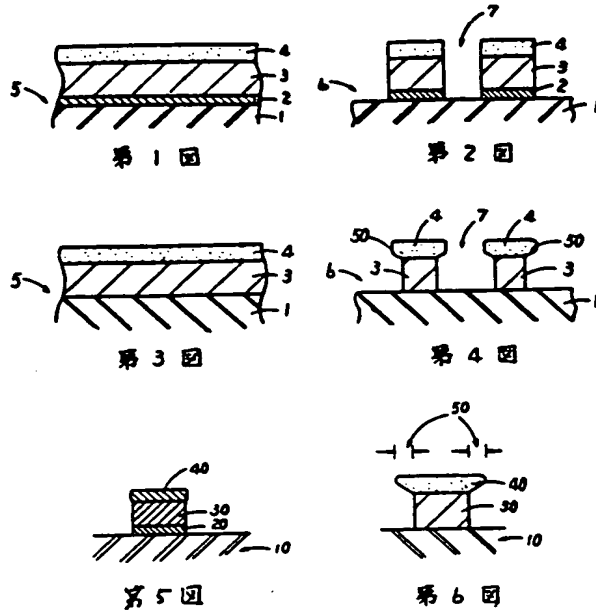
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のフォトマスクブランクの断面概略図を、第2図は本発明のフォトマスクの断面概略図を、第3図は従来品のフォトマスクの断面概略図を、第4図は従来品のフォトマスクの断面概略図を、第5図は本発明の場合のオーバーハングの有無の状態を、そして第6図は従来品のオーバーハングの状態を示す概略図である。

1,10: 透明基板、2,20: 下地膜、3,30: 透光膜、4,40: 反射防止膜、5: フォトマスクブランク、6: フォトマスク 50: オーバーハング

代理人

元橋賢治 外1名





(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-297570

(43)公開日 平成5年(1993)11月12日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 1/08	G	7369-2H		
C 2 3 C 14/06		7308-4K		
H 0 1 L 21/027		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 P

審査請求 未請求 請求項の数2(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-99567

(22)出願日 平成4年(1992)4月20日

(71)出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72)発明者 田中 啓司

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 福原 信彦

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 西山 泰史

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フォトマスクブランクの製造方法

(57)【要約】

【目的】緻密な結晶粒でしかも低応力を有し、クロムを主成分とする遮光膜を提供することにより、フォトマスクのパターンの寸法精度、位置精度および欠陥等の点で高品質なフォトマスクを得るためのフォトマスクブランクの製造方法を提供する。

【構成】透明基板上にスパッタリング法もしくは真空蒸着法により遮光膜を形成するフォトマスクブランクの製造方法において、スパッタリング・ターゲットもしくは蒸発源材料が窒素を3~15重量パーセント含有したクロムからなり、これによる遮光膜の膜厚が400乃至1000Åであることを特徴とする。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】透明基板上にスパッタリング法もしくは真空蒸着法により遮光膜を形成するフォトマスクブランクの製造方法において、スパッタリング・ターゲットもしくは蒸発源材料が窒素を3乃至15重量パーセント含有したクロムからなり、これによる遮光膜の膜厚が400乃至1000Åであることを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項2】前記遮光膜の上下の、いずれかもしくは両方に、クロム酸化物またはクロム窒素酸化物等からなる反射防止膜を設けることを特徴とする請求項1記載のフォトマスクブランクの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、IC、LSIもしくはVLSI等々に代表される半導体集積回路や、あるいはCCD用やLCD用等のカラーフィルタなどの製造に使用されるフォトマスクのために供されるブランク、詳細には遮光膜パターンを有したフォトマスクの製造に供されるフォトマスクブランクの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】IC、LSIもしくはVLSI等に代表される半導体集積回路の製造など広範囲な用途に用いられているいわゆるフォトマスクは、最も一般的なものとしては、透明基板上に遮光膜（一般にはクロムを材質とする）や、あるいは反射防止膜付き遮光膜を形成したフォトマスクブランクに、所定のパターンを光や電子線等を用いたリソグラフィ法により作製したものである。フォトマスクブランクのクロム遮光膜および反射防止膜の形成方法としては、精密に研磨・洗浄されかつ断裁されてある合成石英ガラス基板上に、純粋な金属クロムからなるターゲットを用いてスパッタリング法により膜を形成する方法が、通常の代表的な一例として挙げることができる。

【0003】フォトマスクブランクおよびフォトマスクは、表面に付着した有機物系の汚れやホコリを除去するために酸洗浄やブラシによるスクラブ洗浄が施されるのが通常であるが、クロム遮光膜が金属クロム薄膜からなる場合は、前記洗浄に対して化学的あるいは物理的に十分な耐性を有していない。そのために、通常は成膜時に酸素や窒素等の異種元素を導入し、反応性スパッタリング法を行い、クロム酸化物やクロム窒化物等の化合物組成膜にしたりすることによって耐性の向上を計っている。特開昭61-170743号公報によって提案されているように、クロム窒化物からなるシースルー薄膜を、スパッタリング・ターゲットとして窒化クロム製ターゲットを用いて形成する製造方法もそれらの一例である。

【0004】半導体の高集積化に伴い、フォトマスクの

パターンの寸法精度や位置精度等の品質の向上が要求されるが、フォトマスクブランクのクロム遮光膜および反射防止膜として見た場合には、フォトマスク上のパターンをシリコンウェハー等に光リソグラフィ法により転写する際に用いられる光源の性質（波長、エネルギー等）を考慮してクロム遮光膜および反射防止膜の特性を設計する必要がある、また当然のことながら洗浄等における欠陥発生の無いような膜が要求される。

【0005】しかし、上記の如く、スパッタリングもしくは蒸着中にクロムを酸素や窒素等と反応させ化合物組成膜を形成する方法では、基板上に形成された膜の結晶粒の大きさ、表面の平滑性、内部応力および光学的特性等を制御することが困難であり、クロム遮光膜としての品質上のバラツキが少なくない。そして、スパッタリング・ターゲットに窒化クロム製ターゲットを用いる方法でも、光学的特性等、特に内部応力を制御するためには窒化クロムターゲットの組成の最適化が必要であるが、特開昭61-170743号公報に示されたシースルーマスク用ブランクの製造方法においては内部応力の制御については全く述べられていない。以上の如く、半導体の高集積化に伴うフォトマスクへの要求仕様を満たすべき特性を具備した遮光膜を安定して生産するためには、膜を形成する時の条件の不安定性を取り除く必要がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記問題点を鑑みなされたものであり、その目的とするところは、緻密な結晶粒でしかも低い内部応力を有し、クロムを主成分とする遮光膜を提供することにより、フォトマスクのパターンの寸法精度、位置精度および欠陥等の点でも高品質なフォトマスクを得るためのフォトマスクブランクの製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために本発明が提供する手段は、すなわち、透明基板上にスパッタリング法もしくは真空蒸着法により遮光膜を形成するフォトマスクブランクの製造方法において、スパッタリング・ターゲットもしくは蒸発源材料が窒素を3乃至15重量パーセント含有したクロムからなり、これによる遮光膜の膜厚が400乃至1000Åであることを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法である。

【0008】前記遮光膜の上下の、いずれかもしくは両方に、クロム酸化物またはクロム窒素酸化物等からなる反射防止膜を設けることを特徴とする前記のフォトマスクブランクの製造方法である。

【0009】以下に、本発明をスパッタリング法について詳細に説明する。ターゲット材料である窒化クロム中の窒素含有量は、それら材料の製造上の問題もあるが、主には、形成された薄膜に要求される種々の特性に基づいて決定される。

【0010】例えば、フォトマスクに要求される光学的特性の一つとして遮光膜の光学濃度がある。これは、透明基板上に成膜される薄膜（ここでは窒化クロム薄膜）中に含まれる窒素含有量や薄膜の厚さに大きく依存する。窒化クロムからなるターゲット中の窒素含有量が増加するに伴って、形成された薄膜の光学濃度はしだいに減少する。また、窒化クロム薄膜の厚さがしだいに薄くなるに伴い、形成された薄膜の光学濃度はやはりしだいに減少する。フォトマスクの製造段階で確保するパターンの形状および欠陥等の品質上の問題からは、遮光膜はなるべく薄い方が一般に望ましく、そこで、光学濃度がある値以上の品質を確保する一方で、膜厚は出来るだけ薄いものが得られるように製造される。また、フォトマスクブランクの製造段階で、窒化クロムからなるターゲット中の窒素含有量が多すぎると、スパッタリング法により成膜を施す際の成膜速度が遅くなり、これは前記窒素含有量が増加するに伴い、成膜に要する時間がしだいに長くなっていく傾向がある。

【0011】基板上に形成された窒化クロム遮光膜の結晶粒の大きさや表面の平滑性は、スパッタリング法を施す際の真空室内のガス圧力により大きく影響される。アルゴン等の不活性ガスを真空室内に導入し、安定な放電が得られるガス圧力下において、低圧側（0.2 Pa程度）では緻密で表面が平滑なものが、また高圧側（1 Pa程度）ではSEM（走査型電子顕微鏡）で容易に結晶粒が確認出来るようないわゆる粗いものが形成される。結晶粒が緻密な窒化クロム遮光膜は、結晶粒が比較的大きなものに比べて、パターンニング（一般には、紫外線や電子線等を使用したリソグラフィ法による）によって得られる薄膜パターンのエッジ形状が良好である。

【0012】このような条件下で、内部応力が低くかつ表面強度や耐薬品性等の特性を満足する遮光膜を得るためには、窒化クロム製ターゲットの窒素含有量が3重量パーセント以上の組成であることが好ましい。

【0013】そこで、生産性をも考慮にいれて、良好な光学的特性や低い内部応力等を得るために鋭意検討した結果、前記スパッタリング・ターゲットもしくは蒸発源材料とする窒化クロムの組成は、好ましくは窒素含有量は3乃至15重量パーセント、特に6乃至12重量パーセントのものが適当であり、成膜された遮光膜の膜厚は400乃至1000Åであり、光学濃度は（例えばフォトマスクとして）使用される際の光（あるいは広義の電磁波）の波長域で2.0以上であることが好ましい。

【0014】尚、成膜方法や装置によっては、基板上に形成される薄膜の、結晶粒の大きさ、表面の平滑性、内部応力、および光学的特性等が変化することから、スパッタリング・ターゲットもしくは蒸発源材料である窒化クロムに対し、その組成に応じた最適な条件を設定して成膜を行う。

【0015】また、前記窒化クロム遮光膜の上側もしくは

は下側の、いずれかもしくは両方に、クロム酸化物またはクロム窒素酸化物等からなる反射防止膜を設ける場合、これらの反射防止膜が有する内部応力を、前記窒化クロム遮光膜が有する内部応力によって緩和させられるような前記クロム遮光膜を形成するのが好ましい。

【0016】尚、本発明はCCDやLCD用等のカラーフィルタに設けられる遮光パターン（いわゆるブラックマトリクス、ブラックパターン等）に使用される遮光膜の製造にも応用可能である。

10 【0017】

【作用】本発明は、一定の組成からなる窒化クロムをスパッタリング・ターゲットもしくは蒸発源材料として用いるので、スパッタリング法もしくは真空蒸着法を施している最中にクロムを酸素や窒素等と反応させる従来の方式と比べて、成膜時の真空室内のガス圧力の制御が容易である。

20 【0018】詳しくは、例えばスパッタリングの際の真空室内の放電ガスであるアルゴン等の不活性ガス圧力の制御だけで、最適な条件のもとで形成された膜の結晶粒の大きさ、表面の平滑性および光学的特性等が変化しない範囲で、一定の組成を有したクロムを主成分とする窒化クロム遮光膜の内部応力を制御できる。

【0019】また、成膜時に窒素等の異種元素をガスとして導入する必要がないので、窒素等のガスとアルゴン等の不活性ガスとの真空室内での分圧や全圧の制御上のバラツキを軽減できるために、品質の安定した窒化クロム遮光膜を形成することができる。以下、本発明の実施例を示すが、この発明は実施例に限定されるものではないことは言うまでもない。

30 【0020】

【実施例】表面を精密に研磨した合成石英ガラス基板上に、平板型直流マグネトロン・スパッタリング装置にて、窒素含有量が6重量パーセントの窒化クロムからなるターゲットを用いて、アルゴンガス圧力0.3 Paの下でスパッタリング法を施し、厚さが約1000Åの窒化クロム遮光膜を形成した。

40 【0021】この窒化クロム遮光膜はXRD解析の結果によると、Crと $\beta$ -Cr<sub>2</sub>Nとからなる結晶構造を有しており、SEMを用いて10万倍で観察してみても結晶粒が確認できないくらいに緻密な膜であった。また、得られた窒化クロム遮光膜を有するフォトマスクブランクを濃硫酸／過酸化水素水＝3／1（容量比）からなる混合液に2時間浸漬したにもかかわらず、溶解による膜厚の減少や光学濃度の変化はなかった。さらに、前記の条件で作製した窒化クロム遮光膜の、内部応力による基板の反りの変化量は、既存のクロム単層膜の場合と比較したところ、僅か10分の1未満であった。

50 【0022】次に、前記の条件の下で、光学濃度値が3.0になるように膜厚を制御したフォトマスクブランクを作製し、回転塗布法により窒化クロム遮光膜上にフ

5

フォトレジスト層を形成し、その後に所定のパターンを有するマスクを介して露光装置を用いて露光し、現像処理を施し、その後に残ったフォトレジストのパターンをエッチングマスクとして、前記窒化クロム遮光膜をいわゆるクロムエッチャントを用いてエッチングした。

【0023】得られた窒化クロム遮光膜からなるパターンは、現在市販されているクロム単層膜のパターンと比較したところ、テーパーが無くしかも形状が良好なものであった。

【0024】

【比較例】実施例と同様に平板型直流マグネトロン・スパッタリング装置を用いて、合成石英ガラス基板上にスパッタリング法を施した。但し、金属クロム製ターゲットを用い、かつ成膜中はアルゴンガスに窒素ガスを導入し、アルゴンガス中の窒素ガス分圧を変えて、全ガス圧力0.3Paの下で、厚さが約1000Åの窒化クロム遮光膜を形成した。

【0025】その結果、窒素ガス分圧が23%の場合、前記実施例と同じ結晶構造を有する窒化クロム遮光膜が得られたが、その内部応力は前記実施例と比較して約2倍という大きな値であった。また、実施例と同じ光学濃度値3.0を得るためには、膜厚をさらに50Å程度も厚くする必要があった。

6

【0026】次に、窒化クロム遮光膜の内部応力が小さくなる窒素ガス分圧15%の条件下で作製したところ、窒化クロム遮光膜は濃硫酸/過酸化水素水=3/1(容量比)混合液に対して、十分な耐性が得られておらず前記実施例の場合ほどには遠く及ばなかった。

【0027】

【発明の効果】以上、詳細に述べたように、本発明によればスパッタリング・ターゲットもしくは蒸発源材料が、窒素を含有したクロムであり、好ましくは窒素含有量が3~15重量パーセント、特に6~12重量パーセントというある一定した組成の化合物であることから、成膜時の真空室内のガス圧力の適切な制御が格段に容易になり、特にスパッタリング法の場合には、真空室内での放電ガスとしてのアルゴン等の不活性ガス圧力のみでの制御のもとで、緻密な結晶粒が形成可能なガス圧力の範囲を維持しつつ、光学的特性、内部応力等を良好な品質で製造する安定して制御し(窒化)クロム遮光膜を形成することができる。したがって、内部応力の低くなるように制御された一定の組成の窒化クロム遮光膜を有するフォトマスクブランクを安定して容易に製造することができ、前記のような高品質のフォトマスクを安定して製造するために供することが可能となった。

フロントページの続き

(72)発明者 大嶋 敬  
東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 対比地 武博  
東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-9847

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

G 03 F 1/14

識別記号

F

庁内整理番号

7369-2H

⑬ 公開 平成4年(1992)1月14日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 フォトマスクブランク及びフォトマスク

⑮ 特 願 平2-110298

⑯ 出 願 平2(1990)4月27日

⑰ 発 明 者	三 井 勝	東京都新宿区中落合2丁目7番5号	ホーヤ株式会社内
⑱ 発 明 者	前 田 佳 男	東京都新宿区中落合2丁目7番5号	ホーヤ株式会社内
⑲ 発 明 者	牛 田 正 男	東京都新宿区中落合2丁目7番5号	ホーヤ株式会社内
⑳ 出 願 人	ホーヤ株式会社	東京都新宿区中落合2丁目7番5号	
㉑ 代 理 人	弁理士 後藤 洋介	外2名	

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

フォトマスクブランク及びフォトマスク

## 2. 特許請求の範囲

1. 透光性基板上に、反射防止膜と透光性薄膜とが順次積層されたフォトマスクブランクに於いて、前記反射防止膜は、クロム炭化物、クロム窒化物及びクロム酸化物を含み、該反射防止膜の酸化度が、その厚さ方向において前記透光性基板から前記透光性薄膜に向かって減少することを特徴とするフォトマスクブランク。

2. 請求項1記載のフォトマスクブランクにおける前記反射防止膜及び前記透光性薄膜を選択的にエッチングしてなるフォトマスク。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、半導体集積回路及び高密度集積回路

などの製造工程において使用されるフォトマスクブランク及びフォトマスクに関する。

〔従来の技術〕

半導体集積回路を製造するためには、シリコンウェハ等の半導体基板に所定のパターンを形成する必要がある。この際、周知のように、所定のパターンを有するフォトマスクが用いられる。又、このフォトマスクを製作する為に、フォトマスクブランクが使用される。

このフォトマスクブランクとして、従来より、透光性基板上に透光性薄膜を設けたものが知られている。透光性基板としては例えば石英ガラス等が使用される。透光性薄膜の材料としては耐久性の点で有利な金属クロムが用いられる。また、透光性薄膜の製造方法としては、スパッタリング法、真空蒸着法等が採用される。

フォトマスクは、このフォトマスクブランクから次に述べるフォトリソグラフィー法により製作される。

先ず、フォトマスクブランクの透光性薄膜上に

フォトレジストを塗布してフォトレジスト膜を形成する。次にこのフォトレジスト膜を所望のパターンを有するマスターマスクを使用して露光する。次にレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する。

次に所定のエッチング液にて遮光性薄膜をエッチングする。この際、遮光性薄膜をジャストにエッチングしてもクロム膜が部分的に残留してクロム残りとして残ることもある。また、パターン線幅の微調整を行うため、予め、所望の線幅よりやや広い線幅パターンを形成し、しかるのち、所望の線幅になるまで線幅コントロールすることもある。このようなクロム残りの除去や線幅のコントロールの為に、ジャストにエッチングした後、断続的にジャストエッチング時間+30~50%オーバーエッチングする事も一般的に行われている。

さらにレジストパターンを除去してフォトマスクを得る。

このようにして得られたフォトマスクは、ハードマスクとして通常数十回又はそれ以上使用され

る。また、その使用毎に超音波洗浄またはスクラブ洗浄といったマスク洗浄も行われる。

る。また、その使用毎に超音波洗浄またはスクラブ洗浄といったマスク洗浄も行われる。

しかし、このようなフォトマスクブランクにおいては、金属クロムからなる遮光性薄膜の表面及び裏面の光反射率が高いので、マスクのパターン合わせの際、マスク合わせ精度が劣るという欠点を有している。

そこで、本願出願人は、パターン精度を向上させる為に、遮光性薄膜の表面及び裏面に反射防止膜を設けたフォトマスクブランクを提案した(例えば、特公昭62-37385号公報参照)。

即ち、この提案されたフォトマスクブランクは、第4図に示されるように、透光性基板1上に、第1層膜2'、第2層膜3、及び第3層膜4として、それぞれ反射防止膜、遮光性薄膜、及び反射防止膜とが順次積層されている。第1層膜(第1反射防止膜)2'としてはクロム炭化物及びクロム窒化物を含有するクロム炭化窒化物膜が使用される。第2層膜(遮光性薄膜)3としては金属クロムからなるクロム膜が使用される。第3層膜(第2反

射防止膜)4としてはクロム酸化物及びクロム窒化物を含有するクロム酸化窒化物膜が使用される。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記提案されたフォトマスクブランクを上述したフォトリソグラフィ法によってオーバーエッチングしていくと、第4図に示されるように、透光性基板1上に成膜された第1層膜(第1反射防止膜)2'のサイドエッチング速度が膜の厚さ方向に対して均一でない。特に、透光性基板1との界面付近において、サイドエッチング速度が非常に速くなる。その為、第1層膜(第1反射防止膜)2'の断面形状が、第4図に示されるような、オーバーハング的断面形状となる。

このようなオーバーハング的断面形状になると、微細な線幅のコントロールが難しくなる。また、第3層膜(第2反射防止膜)4上のレジスト膜5を除去してフォトマスクを作成し、上述したマスク洗浄を行った場合、パターンが欠損しやすくなる。さらに、半導体基板に所定のパターンを形成

したときに、その欠損がそのまま転写される虞があった。

本発明の目的は、エッチング工程におけるオーバーエッチング時に発生する断面形状の悪化を防止することができるフォトマスクブランクを提供することにある。

本発明の他の目的は、パターンの線幅のコントロールを容易に行うことができるフォトマスクブランクを提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、マスク洗浄によるパターンの欠損を防止することができるフォトマスクブランクを提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明によるフォトマスクブランクは、透光性基板上に、反射防止膜と遮光性薄膜とが順次積層されたフォトマスクブランクに於いて、前記反射防止膜は、クロム炭化物、クロム窒化物及びクロム酸化物を含み、該反射防止膜の酸化度が、その厚さ方向において前記透光性基板から前記遮光性薄膜に向かって減少することを特徴とする。

## 〔作用〕

透光性基板上に成膜された反射防止膜は、クロム炭化窒化酸化物からなり、クロムを窒化及び酸化する事によって基板側から入射する光の反射率を低下させることができる。そして、反射防止膜の酸化の度を膜厚方向に変化されることによって、サイドエッチング速度を抑制し、所定の断面形状を得ることができる。また、クロムを炭化させることにより、反射防止膜のエッチング速度をその上に積層する透光性薄膜のエッチング速度に合わせることができる。

## 〔実施例〕

以下、本発明の実施例について図面を参照して詳細に説明する。

第1図は本発明の一実施例によるフォトマスクブランクの構造を示す縦断面図である。

本実施例のフォトマスクブランク6は、第1反射防止膜2が相違している点を除いて第4図に示されたものと同様の構成を有する。第1反射防止膜2はクロム炭化窒化酸化物からなる。第1反射

さかるほど小さくなるように調整している。

次に、上記ターゲットを用いて、スパッタリング法により、モル比率：Ar 95%、CH<sub>4</sub> 5%の混合ガス雰囲気中（ $2 \times 10^{-3}$  Torr）にて、クロム炭化物による透光性薄膜3を第1反射防止膜2上に、膜厚：700 Å形成する。

更に、上記ターゲットを用いて、スパッタリング法により、モル比率：Ar 80%、NO<sub>2</sub> 20%の混合ガス雰囲気中（ $1.3 \times 10^{-3}$  Torr）にて、クロム窒化物及びクロム酸化物を含むクロム窒化酸化物による第2反射防止膜4を透光性薄膜3上に、膜厚：250 Å形成する。

これにより、フォトマスクブランク6が製作される。

このようにして製作されたフォトマスクブランク6は、光学濃度が3.0であり、波長436 nmに対する光反射率が、表面11%、裏面13%と両面低反射膜としての特性を有している。

次に、このフォトマスクブランク6から第2図に示されようなフォトマスク11を作製する方法

防止膜2は、後述するように、酸化度が、透光性基板1から透光性薄膜3へ厚さ方向へ小さくなっている。

次に、フォトマスクブランク6の製作方法について説明する。

まず、表面及び裏面を精密研磨した石英ガラスからなる透光性基板1を容易する。本実施例の透光性基板1の寸法は、5インチ×5インチ×0.09インチである。

次に、クロムのターゲットを用いて、反応性スパッタリング法により、モル比率：Ar 50%、CH<sub>4</sub> 5%、N<sub>2</sub> 40%、O<sub>2</sub> 5%の混合ガス雰囲気中（ $2 \times 10^{-3}$  Torr）にて、クロム炭化物、クロム窒化物及びクロム酸化物を含むクロム炭化窒化酸化物による第1反射防止膜2を透光性基板1上に、膜厚：300 Å形成する。

ここで、クロム酸化物における酸化度を増大させるとエッチング速度が遅くなる事を考慮し、第3図に示されるように、酸化度を膜の厚さ方向に対して、透光性基板1上に近いほど大きくし、遠

について説明する。

まず、フォトマスクブランク6の第2反射防止膜4上に、ポジ型フォトレジストを塗下し、スピコート法により膜厚5000 Åのレジスト膜を形成する。ポジ型フォトレジストとしては、例えば、ヘキスト社製AZ1350を使用する。

次に、所望の線幅（例えば、2 μm）のパターンを有するマスターマスクを通して、レジスト膜を紫外線により露光する。

次に現像液（例えば、AZ専用現像液）にて被露光部を現像し、レジストパターンを形成する。

次に、エッチング液にて、露出した第2反射防止膜4、透光性薄膜3、第1反射防止膜2と断続的にエッチングする。エッチング液としては、例えば、硝酸第2セリウムアンモニウム169 gと過塩素酸（70%）42 mlに純水を加えて1000 mlにした溶液（20℃）が使用される。

この際、ジャストにエッチングするのに58秒要した。更に、断続的に、ジャストエッチング時間+50%（29秒）オーバーエッチングした。

この時の断面形状を観察したところ、従来のようなオーバーハング的断面形状にはなっていない。また、膜の厚さ方向に対して、サイドエッチング速度が極めて均一になった事が裏付けられた。また、この時のサイドエッチング速度は $0.06\mu\text{m}/10\text{秒}$ であった。このサイドエッチング速度は、従来のサイドエッチング速度( $0.09\mu\text{m}/10\text{秒}$ )より改善されている。従って、微細な幅のコントロールが容易になった。

次に、レジスト剥離液(例えば、熱濃硫酸)により、レジストパターンを剥離してフォトマスク11を作製した。

こうして作製されたフォトマスク11を所定の超音波洗浄機により、超音波洗浄する。この超音波洗浄は、例えば、超純水により超音波の出力600W、周波数28kHzで行う。洗浄後のパターン欠落数を調べたところ、パターンの欠落は認められなかった。従って、本発明によって得られたフォトマスク11は、シリコンウェハ等の半導体基板に所定のパターンを形成するものとして最

適である。

以上、本発明を実施例によって説明してきたが、本発明はそれに限定されず、以下に述べるような変形例を含む。

先ず、上記実施例では、透光性基板1として石英ガラスを用いたが、ソーダライムガラス、アルミノシリケートガラス、アルミノボロシリケートガラスや、他の硝種のガラスであってもよい。第1反射防止膜2における混合ガス比率は、所望の反射率及びエッチング速度等に応じて選定すればよい。また、それに応じて、クロム酸化物における酸化度も連続的または断続的でもよく、それらの組合わせであってもよい。その酸化度の割合も必要に応じて変化させてもよい。第1反射防止膜2上に形成する透光性薄膜3及び第2反射防止膜4の混合ガス比率も、所望の特性に応じて選定すればよい。また、この混合ガスに限らず、他のガスを用いてもよい。更に、上記実施例では、第1反射防止膜2、透光性薄膜3及び第2反射防止膜4の組合わせを用いているが、第1反射防止膜

2及び透光性薄膜3のみの組合わせであっても良い。次に成膜方法としても、反応性スパッタリング法に限定せず、他のスパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等を使用してもよい。さらに、レジストも上記実施例で用いたものに限定されず、電子線及びX線感応レジストであってもよい。

尚、雰囲気中における酸素の好ましい含有量は、2モル%~20モル%の範囲である。2モル%より少ないと、サイドエッチング速度を抑制することが困難になる。一方、20モル%より大きいと、反射防止膜の透光性が失われたり、クロムが残留して、これによりパターンの不良を引き起こすことになる。

#### 〔発明の効果〕

以上の説明より明らかなように、本発明によれば、透光性基板上に形成した反射防止膜を、クロム酸化物、クロム窒化物及びクロム酸化物を含むクロム炭化窒化酸化物とし、その反射防止膜の酸化度を、透光性基板から透光性薄膜へ厚さ方向に

小さくしたので、オーバーハング的断面形状になることを防止し、サイドエッチング速度を遅くすることにより、微細パターンのコントロールが容易になり、マスク洗浄によるパターンの欠損を防止することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例によるフォトマスクブランクの構造を示す縦断面図、第2図は第1図のフォトマスクブランクから製作されたフォトマスクの構造を示す縦断面図、第3図は第1図中の第1反射防止膜の酸化度の膜厚方向の割合を示す図、第4図は従来のフォトマスクブランクからフォトマスクを製作する工程を示す縦断面図である。

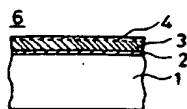
1…透光性基板、2…第1層膜(第1反射防止膜)、3…第2層膜(透光性薄膜)、4…第3層膜(第2反射防止膜)、6…フォトマスクブランク。

代理人 (7783) 弁理士 池田 憲保



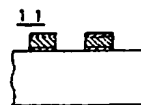
第 1 図

- 6: フォトマスクブランク
- 1: 透光性基板
- 2: 第 1 反射防止膜
- 3: 透光性薄膜
- 4: 第 2 反射防止膜

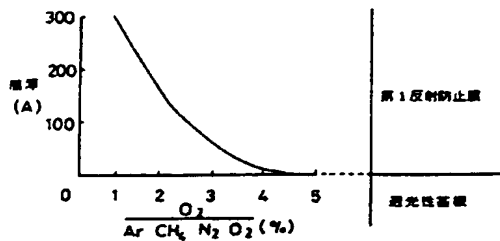


第 2 図

- 11: フォトマスク



第 3 図



第 4 図

- 1: 透光性基板
- 2: 第 1 層膜 (反射防止膜)
- 3: 第 2 層膜 (透光性薄膜)
- 4: 第 3 層膜 (反射防止膜)
- 5: レジスト膜

